I.
Über die Aufspaltung des Pyridins.

II.
Über die Reaktion

zwischen Metaphosphorsäureäthylester einerseits, Wasser, ein- und mehrwertigen Alkoholen andererseits. Über die Synthese von Glycerinmono- und -diphosphorsäure aus Metaphosphorsäureäthylester und Glycerin.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Königl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

ACAD. IUGD. BAT. BIBL.

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt am 15. Februar 1913

von

Franz Oppmann

aus

Würzburg.

Würzburg.
Buchdruckerei Franz Staudenraus
1914.

Referent:

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Eduard Buchner.

Dem Andenken meines lieben Vaters
und meiner guten Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549815_0144

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Würzburg auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Fritz Reitzenstein und des nunmehr verstorbenen Herrn Privatdozenten Dr. Kurt Langheld ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Reitzenstein für seine wertvollen Ratschläge und seine unermüdliche tatkräftige Unterstützung, sowie für das mir stets in hohem Masse bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ferner möchte ich nicht versäumen, auch an dieser Stelle meines hochverehrten zweiten Lehrers, des leider zu früh der Wissenschaft entrissenen Herrn Privatdozenten Dr. Kurt Langheld, der mir stets in einzig liebenswürdiger Weise mit Rat und Tat an die Hand ging, zu gedenken. Ich werde sein Andenken stets in hohen Ehren halten.

Inhaltsverzeichnis.

I. Über die Aufspaltung des Pyridins.

Einleitung 1
Theoretischer Teil 4
Experimenteller Teil 8
I. Chlorierung von Pyridin 8
a) Einwirkung von β-Naphtylamin 8
b) Einwirkung von p-Toluidin 9
II. Pyridinjodchlorid 9
III. Pyridinchlorcarbonyl 10
a) Einwirkung von Anilin 10
b) Einwirkung von β-Naphtylamin 11
IV. Pyridinsulfurylchlorid 12
1. Darstellung durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyridin 12
a) Aufspaltung mit Anilin 13
b) Aufspaltung mit β-Naphtylamin 13
c) Aufspaltung mit p-Toluidin 14
2. Indirekte Darstellung 15
V. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf mit Natriumalkoholat und Alkohol versetztes Pyridin 16
a) Aufspaltung durch Anilin 16
b) Aufspaltung durch p-Toluidin 17
c) Aufspaltung durch m-Toluylendiamin 18
α) Einwirkung von m-Toluylendiamin auf Dinitrophenylpyridinchlorid 18
d) Aufspaltung durch β-Naphtylamin 18
e) Aufspaltung durch 2,6 Naphtylaminsulfosäure 19
α) Einwirkung von 2,6 Naphtylaminsulfosäure auf Dinitrophenylpyridinchlorid 20
f) Aufspaltung durch p-Amidophenol 21
VI. A. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Pyridin . . . 22
a) Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Pyridinschwefelsäure 22
B. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Chinolin . . . 23
a) Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Chinolinschwefelsäure 24

VII. A. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chinolin 24
B. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinolin und Chlorierung unter Zusatz von Kampfer 25

II. Über die Reaktion zwischen Metaphosphorsäureäthylester einerseits, Wasser, ein- und mehrwertigen Alkoholen andererseits.

Über die Synthese von Glycerinmono- und -diphosphorsäure 27

Allgemeiner Teil

A. Arbeiten über Phosphorsäureester vor der Auffindung der natürlichen Glycerinphosphorsäure 27
B. Über synthetische und natürliche Phosphorsäureester . . . 27
I. Über Synthesen von Phosphorsäureestern der einwertigen Alkohole 28
II. Über Phosphorsäureester der mehrwertigen Alkohole einschliesslich Zuckerphosphorsäuren 31
1. Über Glycerinphosphorsäure 31
a) Über natürliche Glycerinphosphorsäuren 32
b) Über synthetische Glycerinphosphorsäuren . . . 34
c) Über Lecithin 39
2. Über Phosphorsäureester der übrigen mehrwertigen Alkohole und der Zucker 41
a) Über natürliche Ester 41
b) Über die Synthese:
α) der Phosphorsäureester der mehrwertigen Alkohole 42
β) der Zuckerphosphorsäuren 43

Spezieller theoretischer Teil

A. Die Langheld'schen Arbeiten über Phosphorsäureester . . 45
B. Anlagerung an Metaphosphorsäureäthylester 45
I. an Wasser 46
II. an Alkohole 48
C. Glycerinmonophosphorsäure 50
Tabellen über natürliche und synthetische Glycerinphosphorsäuren und Besprechung 52
D. Glycerindiphosphorsäure 56

Praktischer Teil

Darstellung des Metaphosphorsäureäthylesters aus Phosphorpentoxyd und absolutem Äther 57
A. Anlagerung von Wasser an Metaphosphorsäureäthylester . . 58
I. Wasser im Überschusse 58
a) bei gewöhnlicher Temperatur 58
b) in der Wärme 59
II. Zwei Moleküle Wasser 63
III. Ein halbes Molekül Wasser in ätherischer Lösung . . 65

B. Anlagerung von Alkoholen an Metaphosphorsäureäthylester . 68
I. Äthylalkohol 68
II. Benzylalkohol 70
III. Glycerin 74
C. Glycerinmonophosphorsäure 76
I. Baryumsalz 76
II. Calciumsalz 79
III. Natriumsalz 80
D. Glycerindiphosphorsäure 83
I. Baryumsalz 83
II. Calciumsalz 86

I.

Über die
Aufspaltung des Pyridins.

Einleitung.

Es wurde mir die Aufgabe zu teil, einige Versuche über Pyridinaufspaltung anzustellen, die sich zum Teil auf das von Reitzenstein und Breuning[1]) publizierte Material stützen, zum Teil von anderen Gesichtspunkten ausgehen.

I. Während Reitzenstein und Breuning die Aufspaltung des Pyridins mittels Chlor bei Gegenwart von Seesand, Chlorzink usw. erzwangen, benützte ich versuchsweise (bei Gegenwart von Seesand) Schwefelchlorür und liess das Reaktionsprodukt auf β-Naphtylamin und p-Toluidin einwirken. Die erzielten Verbindungen besitzen vor den von Reitzenstein und Breuning erhaltenen keine Vorzüge, eher den Nachteil, sich schwer schwefelfrei gewinnen zu lassen. Doch dürften sie ihren Eigenschaften nach zweifellos identisch mit ihnen sein.

Reitzenstein und Breuning:		Ich erhielt:	
Chloriertes Pyridin (Seesand, Chlorzink etc.) mit		Chloriertes Pyridin (Schwefelchlorür) mit	
β-Naphtylamin	p-Toluidin	β-Naphtylamin	p-Toluidin
Fp. 235°, 245°	197°	239°	195—197°

Ein weiterer Fortschritt in der Erkenntnis dieser Körper war noch nicht zu erreichen.

[1]) Reitzenstein und Breuning, Journal für prakt. Chemie **83**, 97 etc. (1911).

II. Reitzenstein und Breuning[1]) hatten früher schon die Aufspaltbarkeit des Pyridindibromids dargetan, die in ihrer damaligen speziellen Anwendung allerdings nur als Modifikation des Verfahrens von W. König[2]) aufzufassen war. Ich habe nun das Chlorjodpyridin[1]) zu einigen Versuchen herangezogen, die bis jetzt jedoch noch kein positives Ergebnis zu fördern vermochten.

III. Günstiger gestalteten sich die Resultate, als Pyridinchlorcarbonyl[3]) zum Ausgangspunkt der Aufspaltungsreaktion mit primären Aminen benutzt wurde.

Dabei konnte festgestellt werden, dass bei der Aufspaltung

1. mit Anilin
   a) Zincke'sches Dianilid vom Fp. 142°
   b) Diphenylharnstoff vom Fp. 235°
2. mit β-Naphtylamin
   a) Zinke'sches Dinaphtylid vom Fp. 139°
   b) Carbodinaphtylimid Fp. 142—145°
   c) Dinaphtylharnstoff Fp. 295°

entstehen.

IV. Die Einwirkung primärer Amine auf Pyridinsulfurylchlorid, das auf verschiedene Weise erzeugt wurde, seiner Unbeständigkeit und seiner syrupösen Beschaffenheit halber aber nicht isoliert werden konnte, führte augenscheinlich wiederum zu Produkten, die mit den von Reitzenstein und Breuning erhaltenen übereinstimmen.

Reitzenstein und Breuning (Chloriertes Pyridin)		Pyridinsulfurylchlorid	
β-Naphtylamin	p-Toluidin	β-Naphthylamin	p-Toluidin
Fp. 235°, 245°	197°	220°, 227°	195—197° (noch nicht rein)

V. Einwandfrei dagegen liess sich die Aufspaltung durchführen, als das Reaktionsprodukt von Sulfurylchlorid und mit Natriumalkoholat und Alkohol versetztem Pyridin auf primäre aromatische Amine zur Einwirkung gelangte.

[1]) Reitzenstein u. Breuning, Journal f. prakt. Chemie **83**, 119. (1911.)
[2]) König, Journal für prakt. Chemie **69**, 122.
[3]) D. R. P. 109933.

Bei Anwendung von Anilin wurde durch Fp. 142° und Analyse das Zincke'sche Dianilid ermittelt.

Mit p-Toluidin das p-Ditoluidid vom Fp. 143°.

Mit m-Toluylendiamin und p-Amidophenol wurden über 300° schmelzende Verbindungen,

mit β-Naphtylamin das β-Dinaphtylid vom Fp. 139° erhalten.

Dagegen lieferte 2,6-Naphtylaminsulfosäure kein gut charakterisiertes Produkt, wie auch die zum Vergleiche aus Dinitrophenylpyridinchlorid und 2,6-Naphtylaminsulfosäure herangezogene Verbindung sich nicht besonders hierzu qualifizierte.

VI. Vorläufige Versuche auf Pyridinschwefelsäure[1]) (erhalten durch Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Pyridin) primäre aromatische Amine in Reaktion zu bringen, lassen die Entstehung Zincke'scher Körper als höchst wahrscheinlich gelten.

Die bei Anwendung von β-Naphtylamin, (m-Toluylendiamin), Anilin, p-Toluidin, p-Amidophenol, (2,6-Naphtylaminsulfosäure) resultierenden Verbindungen sind noch nicht rein erhalten worden.

Wie auf Pyridin gelangte Chlorschwefelsäure auch auf Chinolin zur Einwirkung. Primäre aromatische Amine führen zu orangegelben bis gelbbraunen Verbindungen, über deren Natur sich vorerst keine weiteren Schlüsse ziehen lassen.

VII. Dasselbe gilt von den Endprodukten der Einwirkung primärer aromatischer Amine auf die aus Chinolin und Sulfurylchlorid erzeugte Verbindung.

Der Erkrankung des Herrn Professor Dr. F. Reitzenstein halber musste ich leider auf die Weiterführung dieser Versuche vorläufig verzichten.

---

[1]) Jul. Wagner, Berichte **19**, 1157, 1886.

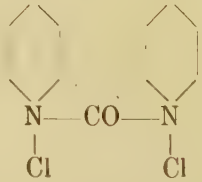
Theoretischer Teil.

Bei ihren Versuchen über die Aufspaltung des Pyridins gelangten Reitzenstein und Breuning[1]) zu dem Resumé, dass das Pyridin, so auffallend widerstandsfähig es gegen Oxydationsmittel ist, eine Aufspaltung seines Ringes in einer wachsenden Zahl von Fällen zulässt.

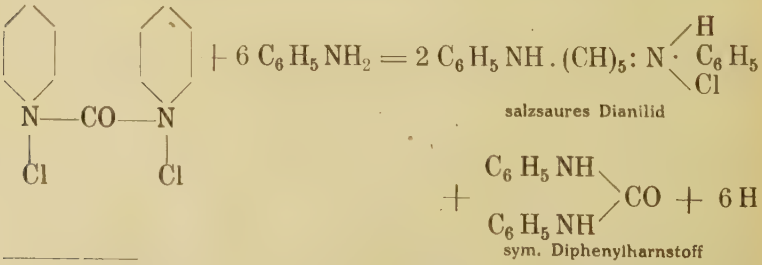
Ich sollte Pyridin mit Körpern stark negativer Natur paaren, die den Übergang des dreiwertigen Pyridinstickstoffs in den fünfwertigen ermöglichen und die hierbei resultierenden mehr oder minder labilen Anlagerungsprodukte auf ihr Verhalten zu primären aromatischen Aminen prüfen.

Wie in der Einleitung dargetan wurde, erwies sich das Chlorjodpyridin als kein günstiges Versuchsobjekt.

Erfreulichere Resultate als Pyridinjodchlorid zeigte das Pyridinchlorkarbonyl.



Der Reaktionsverlauf mit Anilin ist in folgendem Sinne zu deuten:



[1]) Reitzenstein und Breuning, Journal für prakt. Chemie, **83**, p. 111 (1911).

wie letzterer aus Phosgen und Anilin[1]) entsteht. Salzsaures Dianilid und Diphenylharnstoff waren durch ihre Schmelzpunkte und Eigenschaften genügend gekennzeichnet.

Der gleiche Versuch mit β-Naphthylamin als Aufspaltungskomponente liess drei scharf charakterisierte Produkte fassen:

1. Salzsaures Dinaphthylid: $C_{10}H_7NH.(CH)_5 : N\begin{matrix}\diagup N \\ \diagdown Cl\end{matrix}C_{10}H_7$,

2. Carbodinaphtylimid: $C\begin{matrix}=N.C_{10}H_7 \\ =N.C_{10}H_7\end{matrix}$,

3. Dinaphtylharnstoff[2]): $CO\begin{matrix}\diagup NH.C_{10}H_7 \\ \diagdown NH.C_{10}H_7\end{matrix}$,

von denen das erste durch seinen Schmelzpunkt 139° und durch seine prägnanten Eigenschaften genügend gekennzeichnet war, während die zweite und dritte Verbindung ausser an ihren Schmelzpunkten durch vollständige Analysen identifiziert wurden.

Nach den Resultaten, die sich beim Pyridinchlorkarbonyl — aus Pyridin und Phosgen — ergeben, lag es nahe, auch Sulfurylchlorid auf seine Einwirkungsfähigkeit zu prüfen. Hier war die Reaktion sogar von doppeltem Interesse. Wie Reitzenstein und Andre[3]) zeigten, entsteht bei Einwirkung von Sulfurylchlorid auf β-Naphtylamin, das in Pyridin gelöst ist, glatt asymmetrisches α-β-Naphtazin.

$$2\ C_{10}H_7NH_2 + 3\ SO_2Cl_2\ (+\ \text{Pyridin}) =$$
$$= C_{10}H_6\begin{matrix}\diagup N \\ | \\ \diagdown N\end{matrix}C_{10}H_6 + 6\ HCl\ (\text{Pyridin}) + 3\ SO_2.$$

Dabei beobachteten die genannten Autoren eine Rotfärbung, die sie auf eine nebenherlaufende schwache Reaktion im Sinne der Bildung des Dinaphtylids deuteten.

---

[1]) W. Hentschel Ber. **16**, 2301. (1883).
[2]) Vittenet: Bull. (3) **21**. 951.
[3]) Reitzenstein und Andre, Journ. f. pr. Ch. **87**. 108. [1913].

Ich sollte nun versuchen, unter welchen Bedingungen die Einwirkung von Sulfurylchlorid, Pyridin und β-Naphtylamin nicht zum asymmetrischen Naphtazin, sondern zu einem Zincke'schen Körper führt.

Meine Versuche, das Pyridinsulfurylchlorid selbst rein zu gewinnen, schlugen fehl. Es war immer nur ein syrupöser Körper erhältlich, der weiterer Reinigung hartnäckigen Widerstand entgegensetzte.

Die Aufspaltungsprodukte mit verschiedenen Aminen weisen zunächst auf ihre Identität mit Verbindungen hin, die Reitzenstein und Breuning bei der Aufspaltung des chlorierten Pyridins mit Aminen erhalten haben (siehe Einleitung!).

Auch die indirekte Darstellung des Pyridinsulfurylchlorids durch Einleiten von Chlor in mit Kampfer als Katalysator versetztes und mit Schwefeldioxyd gesättigtes Pyridin vermochte kein zugängliches Produkt zu beschaffen.

Waren auf obigem Wege die Aufspaltungsprodukte mit primären aromatischen Aminen nicht scharf zu fassen, so gelang dies einwandfrei, als das Verfahren abgeändert wurde.

Auf Pyridin, das mit Natriumalkoholat und Alkohol versetzt war, gelangte Sulfurylchlorid zur Wirkung. Ein krystallinischer Körper war zwar auch auf diese Weise nicht zu erzeugen, aber die Aufspaltung mit primären aromatischen Aminen unter Bildung Zincke'scher Körper liess sich scharf beweisen an der Hand der Eigenschaften (Fp. etc.) sowie der vollständigen Analyse des durch Anilin erhaltenen salzsauren Dianilids. Das in der Nebenreaktion entstehende Produkt ist noch nicht zur Analyse gelangt.

Schliesslich versuchte ich auch noch die Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Pyridin und Chinolin für die Aufspaltung heranzuziehen.

Jul. Wagner[1]) erhielt bei dem Versuche, Pyridinsulfonsäuren mit Hilfe der Chlorsulfonsäure und ihres

[1]) Jul. Wagner, Ber. **19**, 1157.

Äthers bezw. des Sulfurylchlorids herzustellen, einen bei 155° schmelzenden kristallinischen Körper: $C_5H_5N.SO_3$, den er Anhydropyridinschwefelsäure nannte. Nach Wagners Angaben löste sich derselbe in Anilin leicht auf und aus der Lösung schied sich auf Zusatz von Äther phenylsulfaminsaures Anilin vom Fp. 192° aus:

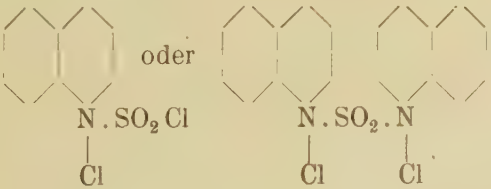
$$C_6H_5NH.SO_3.N.C_6H_5NH_2.$$

Liess ich auf die unverdünnte, nach der von mir getroffenen Versuchsanordnung gewonnenen Pyridinschwefelsäure bei Wasserbadtemperatur Anilin einwirken, so erhielt ich einen orangegelben bis orangeroten Syrup. Bei Zugabe von β-Naphtylamin, fest oder mit einigen Tropfen Pyridin, wurde sofort eine karminrote Färbung erzeugt, die ganz an die des Dinaphtylids erinnert.

Auf der gleichen Basis bewegen sich noch meine Versuche mit Chinolin, Chlorschwefelsäure und primären aromatischen Aminen. Die Reaktionsmassen mit p-Toluidin und β-Naphtylamin ergeben nach dem Lösen in Alkohol mit Versetzen mit überschüssiger verdünnter Salzsäure rote Lösungen, aus denen einen festen Körper zu isolieren noch nicht gelang.

Weiter sind diese Versuche noch nicht gediehen.

Wie mit Pyridin und Sulfurylchlorid ist auch mit Chinolin und Sulfurylchloryd eine syrupartige Verbindung herstellbar, deren Verhalten primären aromatischen Aminen gegenüber noch nicht spruchreif ist.



Dieser Körper erinnert an eine von J. Herzog und K. Budy[2]) im vorigen Jahre beschriebene aus Chinolin und Diphenylharnstoffchlorid erhaltene Verbindung.

[1]) J. Herzog und K. Budy, B. **44**, 1588 (1911).

Experimenteller Teil.

I. Chlorierung von Pyridin.

In einem tarierten weiten Reagenzzylinder aus dickem Glase wurden 50 g über festes Kali gut getrocknetes Pyridin mit 5 g geglühtem Seesand sowie 5 ccm Schwefelchlorür versetzt und mittels eines weiten Einleitungsrohres — da sonst die Zuflussöffnung leicht verstopft — unter starkem Kühlen und langsamem Rühren ein möglichst gleichmässiger, nicht zu schneller Chlorstrom (2—3 Blasen in der Sekunde) eingeleitet. Die Gewichtszunahme wurde kontrolliert; nach ungefähr 70 Minuten sind etwas über 15 g Chlor aufgenommen. Die Reaktionsmasse ist eine ziemlich zähe, teilweise bereits verharzte Schmiere, aus welcher sich kein einheitlicher Körper gewinnen lässt.

a) Einwirkung von β-Naphtylamin auf chloriertes Pyridin.

Das chlorierte Produkt wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und vom Seesand abfiltriert. In das Filtrat wurde eine Lösung von 30 g β-Naphthylamin (ungefähr die doppelte Gewichtsmenge des absorbierten Chlors) unter Rühren eingegossen, hierauf mit verdünnter Salzsäure gefällt und über Nacht stehen gelassen. Der karminrote Niederschlag wurde auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Die auf Ton getrocknete Rohausbeute, die allerdings zum grössten Teil aus β-Naphtylamin bestand, betrug zwischen 40 und 44 g. Der erhaltene Körper, der unlöslich in Ligroin, Benzol und Äther, schlecht löslich in Aceton, ziemlich leicht löslich in Alkohol sowie in Eisessig war, liess sich auf keine Weise völlig reinigen;

so war er z. B. stets noch schwefelhaltig; er zeigte jedoch die charakteristischen Merkmale des von Breuning erhaltenen Farbstoffes (F. p. 235°, 245°) so genau, dass seine Identität mit diesem als sicher gelten kann. Der höchste erhaltene Schmelzpunkt war 239°.

b) Einwirkung von p-Toluidin auf chloriertes Pyridin.

Das durch Chlorieren von 50 g gut entwässerten Pyridin unter Zusatz von 5 g Seesand und 5 ccm Schwefelchlorür erhaltene Reaktionsprodukt (Chloraufnahme 14 g) wurde in absolutem Alkohol gelöst, vom Seesand abfiltriert und in eine alkoholische Lösung von 25 g p-Toluidin eingegossen. Hierauf wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt, über Nacht stehen gelassen und abgenutscht. Die Ausbeute betrug etwa 9 g. Der Körper war rotorange, verschmierte bei Reinigungsversuchen sofort und konnte deshalb in völlig reinem Zustande nicht erhalten werden.

Das chlorierte Pyridin behielt diese Reaktionsfähigkeit primären aromatischen Aminen gegenüber 3—4 Monate lang in fast gleichem Masse.

II. Pyridinjodchlorid.

Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Angaben des D. R. P. Nr. 30358 folgendermassen:

5 g Jodkalium wurden mit 5 g Wasser, 25 g Salzsäure und 4,8 g Natriumnitrit versetzt und dazu eine salzsaure Lösung von 2,5 g Pyridin gegeben. Es entstand sofort ein gelber kristallinischer Niederschlag von Pyridinjodchlorid, der indess noch stark mit Jod verunreinigt war. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung versetzt und das überschüssige Jod auf dem Wasserbade weggekocht. Beim Abkühlen schied sich der schon fast reine gelbe Niederschlag von der Zusammensetzung C_5H_5NJCl, HCl[1]) aus; (bei langsamem Abkühlen in 2—3 cm langen Kristallnadeln, bei schnellem Abkühlen flockenförmig). Die getrocknete Ausbeute betrug 7 g.

[1]) Berichte **18**, 1612.

Nach dem Lösen in Aceton, Fällen mit Chloroform (Chloroform mit Äther entfernt) und Trocknen auf Ton war er vollständig rein. Schmelzpunkt 180°. Durch Fällen mit Äther wurde das Pyridinjodchlorid selbst erhalten.

Stickstoffbestimmung:

0,3615 g Substanz gaben bei 18° und 736 mm 19,2 ccm N

Berechnet für C_5H_5NJCl:	Gefunden:
5,8%	5,92%

Primäre aromatische Amine ergaben weder auf C_5H_5NJCl HCl noch auf C_5H_5NJCl eine Einwirkung im gewünschten Sinne. So entstand beispielsweise bei Einwirkung von Anilin auf Pyridinjodchlorid und Fällen des Reaktionsproduktes mit verdünnter Salzsäure ein grauer kristallinischer Körper; bei Einwirkung von 2,6 Naphtylaminsulfosäure ein schwarzer bis dunkelolivgrüner Körper, der nach vorläufigen Analysen sehr viel Stickstoff (fast 18%) enthält.

III. Pyridinchlorcarbonyl.

a) Einwirkung von Anilin auf Pyridinchlorcarbonyl.

Zu 20 g sehr gut getrocknetem Pyridin, das mit 50 g Benzol verdünnt und auf etwa —5° abgekühlt ist, wird eine Lösung von 10 g Phosgen in Toluol, mit 50 g Benzol verdünnt und auf 0° abgekühlt, unter stetem Rühren langsam zugegeben, wobei sofort gelbes Pyridinchlorcarbonyl entsteht. Dazu gibt man unter Rühren allmählich 18,6 g Anilin mit 50 g Benzol verdünnt, und erwärmt die rote Lösung schliesslich eine Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird mit viel verdünnter Salzsäure versetzt und gut durchgerührt. Es fällt ein ziegelroter Körper aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Die Ausbeute beträgt etwa 10 g.

Der ziegelrote Körper wird in Pyridin gelöst und mit viel Wasser gefällt. Der schwach orangegelbe Niederschlag war nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol rein weiss und erwies sich nach seinem Schmelzpunkte 235° als Diphenylharnstoff, der aus Anilin und Phosgen auch direkt entsteht.

Das Filtrat des in Pyridin gelösten Körpers wird mit viel gesättigter Kochsalzlösung versetzt, worauf eine kleine Menge eines roten Körpers ausfällt, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren gibt er spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 142° (Zincke'sches Dianilid) in geringer Ausbeute.

b) Einwirkung von β-Naphtylamin auf Pyridinchlorcarbonyl.

Bei der Aufspaltung mittels β-Naphtylamin wurden zur Herstellung des Pyridinchlorcarbonyls die gleichen Mengenverhältnisse angewendet.

Zu dem Pyridinchlorcarbonyl, das sich in einem gut mit Eis gekühlten Gefässe befindet, lässt man unter Rühren allmählich aus dem Tropftrichter eine Lösung von 25 g β-Naphtylamin in 80 g getrocknetem Pyridin (auf 0° abgekühlt) zutropfen, wobei sofort Rotfärbung entsteht.

Die karminrote Lösung wird in ungefähr einen Liter verdünnter Salzsäure und Wasser eingegossen, und zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der ausgeschiedene rötlich gefärbte, weisse Körper wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mehrmals mit heissem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug färbt sich tiefkarminrot, während der Rückstand gelblichweiss erscheint.

Die tiefkarminrote Lösung wird abgedunstet und der erhaltene karminrote Körper (sehr wenig) mehrmals aus Äthylalkohol umkristallisiert; er zeigt den Schmelzpunkt des Zincke'schen Dinaphtylids: 139°.

Der gelblichweise Niederschlag wird aus Nitrobenzol umkristallisiert und mit Äther mehrmals ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterlässt nach Verdunsten des Äthers einen weissen flockigen Niederschlag, der zwischen 142—145° [1]) schmilzt und sich als Carbodinaphtylimid erwies.

Analyse.

0,1998 g Substanz gaben bei 18° und 762 mm 16,6 ccm N.
0,1263 g Substanz gaben 0,3690 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

[1]) Wolf Huhn gibt den F. p,. 145—146° an.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{21}H_{14}N_2$
C 85,51 %	C 85,71 %
H 4,98 „	H 4,76 „
N 9,57 „	N 9,53 „

Der nach dem Ausziehen mit Äther hinterbliebene Rückstand ist ein gelblichweisses glänzendes Pulver, das nach öfterem Umkristallisieren aus Nitrobenzol (Nitrobenzol durch Äther entfernt) scharf bei 295° [1]) schmilzt und sich als Dinaphtylharnstoff erwies.

Analyse:

0,1855 g Substanz gaben bei 17° und 764 mm 14 ccm N.
0,1688 g Substanz gaben bei 16° und 763 mm 13 ccm N.
0,1214 g Substanz gaben 0,3612 g CO_2 und 0,0568 g H_2O.
0,1691 g Substanz gaben 0,4832 g CO_2 und 0,0753 g H_2O.

Gefunden:		Berechnet für: $C_{21}H_{16}N_2O$.
C 81,14 %	80,31 %	C 80,77 %
H 5,23 „	5,14 „	H 5,13 „
N 8,76 „	8,97 „	N 8,98 „

IV. Pyridinsulfurichlorid.

1. Darstellung durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyridin.

Man lässt in eine sehr gut mittels Kältemischung gekühlte Lösung von 15 g sorgfältig über festem Kali entwässertem Pyridin (grosser Überschuss) in absolutem Äther langsam unter ständigem Rühren aus einem Tropftrichter eine Lösung von 13,5 g Sulfurylchlorid in absolutem Äther — ebenfalls sehr stark gekühlt — einfliessen. Es erfolgt eine augenblickliche Abscheidung von weissen Kriställchen im Äther, die sich in kurzer Zeit in eine gelbe, zähe, am Boden und den Wänden festklebende Schmiere verwandeln.

Verwendet man zu diesem Versuche unverdünntes Pyridin und unverdünntes Sulfurylchlorid, so muss die Temperatur mittels Kältemischung sorgfältig unter 15° gehalten werden, da andernfalls die Flüssigkeit infolge der äusserst heftigen Reaktion zuweilen sogar bis zum Sieden kommt und man dann eine zähe dunkelbraune verharzte

[1]) Huhn gibt als Schmelzpunkt des Dinaphtylharnstoffs 293° an.

Schmiere erhält, die sich an einem dicken Glasstabe vollständig aufwickeln lässt.

Versuche, das Reaktionsprodukt analysenrein zu isolieren, schlugen wegen der grossen Unbeständigkeit der in ätherischer Lösung erhaltenen Kristallflocken — sie verwandeln sich sofort in den gelben syrupartigen Körper — vollständig fehl.

Aufspaltung des auf direktem Wege erhaltenen Pyridinsulfurylchlorids mittels primären aromatischen Aminen.

a) Aufspaltung mit Anilin.

Zu dem aus 15 g Pyridin und 13,5 g Sulfurylchlorid erhaltenen mit absolutem Äther verdünnten Reaktionsprodukte werden 28 g mit absolutem Alkohol verdünntes Anilin gegeben und hierauf auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd nur noch ganz schwach bemerkbar ist. Die anfangs gelborange Lösung ist dann tieforange, während sich ein hellerer orangeroter Niederschlag ausscheidet, der abgesaugt und mit gewöhnlichem Alkohol kalt gewaschen wird.

Der alkoholische Auszug ist rotorange; der verbleibende Rückstand dagegen weiss glänzend. Er bildet nach dem Umkristallisieren aus viel Alkohol kleine haarförmige 2 bis 3 mm lange Kristallnädelchen, die aus schwefelsaurem Anilin bestehen.

Der rotorange alkoholische Auszug scheidet auf Zusatz von Wasser einen orangegelben Niederschlag (sehr wenig) aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird. Er ist wahrscheinlich identisch mit dem Dianilid von Zincke, das aber noch nicht gefasst werden konnte.

Aus dem dunkelorangen Filtrat dieses Körpers fallen beim Versetzen mit Natronlauge dunkelrote Öltropfen aus, die aus Pyridin und etwas Anilin bestehen.

b) Aufspaltung mit β-Naphtylamin.

Das aus 27 g Sulfurylchlorid und 30 g Pyridin erhaltene, diesmal mit wenig absolutem Alkohol verdünnte Reaktionsprodukt wird mit einer Lösung von 45 g β-Naph-

tylamin in wenig absoluten Alkohol versetzt, wobei sofort ein karminroter Niederschlag ausfällt. Hierauf wird auf dem Wasserbade bis zur völligen Entfernung des Schwefeldioxyds erwärmt. Beim Erkalten erstarrt die Reaktionsmasse zu einem roten Kristallbrei, der ohne Abnutschen auf Ton getrocknet wird. Die noch sehr unreine Rohausbeute beträgt 46 g.

Eine grössere Probe des Rohmaterials wurde in einer Mischung von Aceton und Methylalkohol gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, tropfenweise bis zum Farbumschlage in braun mit Natronlauge versetzt, mit Wasser gefällt, filtriert und auf Ton getrocknet. Aus den gelben, goldglänzenden Kristallen, die manchmal einen Stich ins Rötliche besitzen, konnte ein vollständig reiner Körper jedoch nicht erhalten werden.

Durch Fällen mit verdünnter Salzsäure wurde aus der alkoholischen Lösung dieser gelben Farbbase das salzsaure Salz erhalten. Dieses wurde in Aceton und Methylalkohol gelöst, filtriert, mit Äther gefällt und auf Ton getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz die karminrote äusserst schmierige Substanz zwischen 220 und 227°.

In reinem Zustande konnte sie jedoch nicht erhalten werden.

c) Aufspaltung mit p-Toluidin.

Das aus 16 g Pyridin und 14 g Sulfurylchlorid erhaltene Reaktionsprodukt wird in absolutem Alkohol gelöst und allmählich mit einer alkoholischen Lösung von 32 g p-Toluidin versetzt, drei bis vier Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade (Temperatur ungefähr 80°) erwärmt, nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure gefällt, zwei Stunden stehen gelassen und dann abgenutscht.

Zur Reinigung wurden 3 g des Rohproduktes mit 100 g Alkohol versetzt, am Rückflusskühler bis zur fast völligen Lösung erwärmt, auf dem Heisswassertrichter filtriert und $^3/_4$ der Lösung abgedampft. Aus der tiefroten Lösung scheiden sich beim Erkalten violett schimmernde Kristalle ab, die auf Ton getrocknet werden. Nach öfterem Um-

kristallisieren lag der Schmelzpunkt des Körpers zwischen 195 und 197°.

Bei der Überführung in die Farbbase wurden orangerote, goldglänzende Kristallplättchen erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren scharf bei 121° schmolzen.

Diese aus β-Naphtylamin (Schmelzpunkt 220—227°) sowie aus p-Toluidin (Schmelzpunkt 195—197°) erhaltenen Körper sind anscheinend identisch mit den von Reitzenstein und Breuning[1]) bei Einwirkung von β-Naphtylamin (Schmelzpunkt 235 und 245°) bezw. p-Toluidin (Schmelzpunkt 197°) auf chloriertes Pyridin erhaltenen Körpern.

2. Darstellung des Pyridinsulfurylchlorids auf indirektem Wege.

20 g gut über festes Kali getrocknetes Pyridin werden mit Schwefeldioxyd gesättigt; zu der mit Kältemischung stark gekühlten gelb gefärbten Lösung, in welcher sich ein geringer kristallinischer Niederschlag (gelbe Blättchen) gebildet hat, werden 5 g Kampfer gegeben und in gleichmässigem ziemlich langsamen Strome über Schwefelsäure getrocknetes Chlor eingeleitet. Es entsteht ein dickflüssiger gelber Syrup, der sich bei ungenügender Kühlung unter teilweiser Verharzung tief dunkelbraun färbt. Absorbiert wurden bis zu 45 g Schwefeldioxyd und bis zu 40 g Chlor.

Aus diesem gelben Syrup liess sich ebensowenig ein kristallinischer Körper gewinnen, wie aus dem direkt aus Pyridin und Sulfurylchlorid erhaltenen Produkte. Spätere Versuche ergaben indess, dass aus einer Lösung des Körpers in Chloroform nach längerem Stehen (3—4 Wochen) in geringer Menge lange farblose Nadeln auskristallisieren, die jedoch bereits beim Abfiltrieren völlig verschmieren.

Die Aufspaltung des Pyridinringes durch primäre aromatische Amine erfolgt analog der Aufsprengung bei dem aus Pyridin und Sulfurylchlorid direkt erhaltenen Produkte anscheinend unter Bildung der bereits von Reitzenstein

[1]) Reitzenstein und Breuning, Journ. f. prakt. Chemie **83**, 97 ff. (1911).

und Breuning beschriebenen Körper. Untersucht wurden die Reaktionsprodukte mit β-Naphtylamin und p-Toluidin; doch liess sich auch hier kein absolut analysenreiner Körper isolieren.

V. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf mit Natriumalkoholat und Alkohol versetztes Pyridin.

4 g Pyridin werden in einem Rundkolben von 300 ccm mit in ungefähr 50 ccm absolutem Alkohol gelöstem aus 2,3 g Natrium frisch hergestellten Natriumalkoholat versetzt und dazu langsam tropfenweise 6,3 g Sulfurylchlorid unter guter Kühlung und Schütteln gegeben. Es entstehen anfangs dicke weisse Nebel, die aus Chlor, Schwefeldioxyd, $C_2H_5O \cdot SO_2Cl$ und $C_2H_5O \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ bestehen. In der Lösung scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, während die Flüssigkeit sich zitronengelb färbt. Ein kristallinischer Körper liess sich auch hier nicht gewinnen.

a) Aufspaltung durch Einwirkung von Anilin.

Zu der bei obigem Versuche aus 4 g Pyridin erhaltenen alkoholischen Lösung des Reaktionsproduktes werden 9 g mit wenig absolutem Alkohol verdünntes Anilin allmählich gegeben — die Flüssigkeit färbt sich augenblicklich orangerot — und dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Rotfärbung sich nicht mehr vertieft. Nach dem Abkühlen wird von den Verunreinigungen abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure und Wasser gefällt, nach mehrstündigem Stehen abgenutscht, mit Wasser gewaschen undaus 4 Teilen Äthylalkohol und 1 Teil Methylalkohol umkristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmilzt der Körper, der sowohl in einer karminroten filzigkristallinischen (erhalten bei der Fällung mittels Äther) wie auch in einer violetten nadelförmig-kristallinischen Modifikation (erhalten durch Umkristallisieren aus Äthylalkohol) existiert, bei 142° (Schmelzpunkt des salzsauren Dianilids von Zincke). Rohausbeute etwa 0,8 g, Reinausbeute 0,5 g.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 45° getrocknet. 0,0776 g Substanz gaben bei 21° und 758 mm 6,9 ccm N. 0,0871 g Substanz gaben 0,2291 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2 . HCl$.
71,74% C	71,71% C
5,99 „ H	5,98 „ H
10,05 „ N	9,84 „ N.

Gewinnung der Nebenprodukte: Das salzsaure Filtrat dieses Körpers wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei sofort ein scharfer Pyridingeruch auftritt. Das Pyridin, sowie noch vorhandenes Anilin werden hierauf durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther völlig entfernt und die zurückbleibende ammoniakalische Lösung mit absolutem Alkohol versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag ist anorganischer Natur und enthält Schwefelsäure, Chlor, Ammoniak und Natrium. Nach dem Abfiltrieren wird das Filtrat bis zur fast völligen Entfärbung mit Tierkohle behandelt und mit viel Äther gefällt. Der Niederschlag ist weiss und schmilzt bei 58—60° teilweise. Die hellgelbe Lösung hinterlässt beim Abdampfen sehr wenig eines öligen, scharf und widerlich riechenden Körpers.

Näher untersucht wurden diese Nebenprodukte vorläufig noch nicht.

b) Aufspaltung mittels p-Toluidin.

Zur alkoholischen Lösung des mit 4 g Pyridin erhaltenen Reaktionsproduktes wurden 10,7 g p-Toluidin in wenig gewöhnlichem Alkohol gegeben und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich die orangerote Lösung nicht mehr tiefer färbt. Nach dem Erkalten wird von den Verunreinigungen abfiltriert, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure gefällt, abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Hierauf wird der Niederschlag durch zweimaliges Lösen in Äthylalkohol und Fällen mit Äther gereinigt. Der orangerote filzige Körper schmilzt bei 143° (Schmelzpunkt des Zincke'schen Ditoluidids). Ausbeute roh 0,6 g, rein 0,3 g.

c) Aufspaltung mittels m-Toluylendiamin.

Zur alkoholischen Lösung des mit 4 g Pyridin erhaltenen Reaktionsproduktes werden 12,2 g m-Toluylendiamin in wenig gewöhnlichem Alkohol gelöst gegeben und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich die tiefkarminrote Farbe nicht weiter vertieft. Nach Abkühlen und Filtrieren wird mit verdünnter Salzsäure gefällt und nach 24 stündigem Stehen abfiltriert. Man erhält in geringer Menge (0,2 g) einen tiefviolett schimmernden Körper von eigentümlicher Kristallform, der zweimal in möglichst wenig Äthylalkohol warm gelöst, mit Äther gefällt und ausgewaschen wird. Der reine Körper schmilzt über 300° und ist — durch Äther gefällt — braunrot.

Vergleichshalber versuchte ich den gleichen Körper aus Dinitrophenylpyridinchlorid und m-Toluylendiamin herzustellen.

13,4 g Dinitrophenylpyridinchlorid gelöst in Alkohol und etwas Pyridin werden allmählich zu einer Lösung von 12,2 g m-Toluylendiamin in Alkohol und Pyridin gegeben und auf dem Wasserbade fast völlig eingedampft. Das entstandene Dinitranilin wird durch Ausziehen mit warmem Aceton entfernt. (Der erhaltene Körper ist in Aceton ebenfalls etwas löslich.) Das zurückbleibende schmierige Produkt wird in Alkohol (tiefrotorange) gelöst und mit Äther gefällt. Anfangs kristallinisch (rotbraun) wird der Niederschlag beim Abnutschen schnell wieder schmierig (tiefrot, schwarzglänzend) und kann deswegen nicht gereinigt werden. Über seine Identität mit dem bei dem vorigen Versuche erhaltenen Körper lässt sich also nichts Bestimmtes aussagen.

d) Aufspaltung mit β-Naphtylamin.

Dem mittels 4 g Pyridin erhaltenen, in Alkohol gelösten Reaktionsprodukte werden 14 g β-Naphtylamin in wenig Alkohol allmählich zugegeben und die sofort karminrote Lösung wie in den vorhergehenden Versuchen auf dem Wasserbade erwärmt, nach Erkalten abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gefällt, abgenutscht und mit Wasser

gewaschen. Hierauf wird aus 4 Teilen Äthyl- und 1 Teile Methylalkohol umkristallisiert. Nach dreimaligem Umkristallisieren schmilzt der Körper bei 139° (Schmelzpunkt des salzsauren Dinaphtylids von Zincke).

e) Aufspaltung mittels 2,6-Naphtylaminsulfosäure.

Zu der alkoholischen Lösung des mit 4 g Pyridin erhaltenen Reaktionsproduktes werden 22,3 g 2,6-Naphtylaminsulfosäure (Brönner'sche Säure) suspendiert in wenig gewöhnlichem Alkohol gegeben und die rotbraune Mischung auf dem Wasserbade 1 Stunde lang erwärmt. Aus dem Filtrat konnte keine Fällung erhalten werden. Der Niederschlag, der noch sehr stark mit unveränderter 2,6-Naphtylaminsulfosäure verunreinigt ist, wird in kleinen Portionen folgendermassen behandelt:

Man versetzt mit einigen Tropfen Natronlauge, fügt wenig Wasser hinzu, filtriert rasch ab und gibt dann ungefähr das gleiche Volumen gewöhnlichen Alkohols zu. Mit verdünnter Salzsäure fällt ein karminroter bis rotbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert wird. Der gesammelte Niederschlag wird so lange mit sehr viel lauwarmen Wasser (Temperatur 25° bis höchstens 35°) ausgewaschen, bis eine grössere Menge des Waschwassers nach dem Abdampfen keine Kristalle von 2,6-Naphtylaminsulfosäure mehr hinterlässt. In trocknem Zustande beginnt der Körper bei etwa 130° sich langsam heller zu färben und ist bei etwas über 200° leicht rosarot. In Wasser suspendiert zersetzt er sich bereits bei 50° teilweise, in siedendem Wasser vollständig. In Wasser ist er fast völlig unlöslich, ebenso in Alkohol. In Natronlauge oder in Natriumacetat löst er sich gelborange unter Bildung der Farbbase, bezw. des Natriumsalzes; die Lösung ist jedoch unbeständig. Setzt man gewöhnlichen Alkohol zu, so wird sie beständiger und man erhält auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure schön karminrote Kristalle, die durch Verunreinigung mit freier 2,6-Naphtylaminsulfosäure einen silberähnlichen

Glanz erhalten. Versetzt man die Lösung in Natronlauge oder Natriumacetat und Wasser ohne Zusatz von Alkohol vorsichtig tropfweise mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure, so fallen karminrote, stark blau oder violett schimmernde Kristalle aus, die sich in kurzer Zeit unter Braunfärbung zersetzen und vielleicht das saure Salz vorstellen; auf Zusatz von mehr Schwefelsäure zersetzt sich der Körper ebenfalls. Die Lösung des mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Körpers in Ammoniak ist gelb; aus der ammoniakalischen Lösung lässt sich aber auch bei Zusatz von Alkohol mittels verdünnten Säuren keine Fällung mehr bekommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper ebenfalls mit gelber Farbe und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser karminrot aus.

Die Reinigung der Substanz ist wegen der Schwerlöslichkeit der 2,6-Naphtylaminsulfosäure in Wasser (1 Teil löst sich in 260 Teilen siedenden Wassers) und anderen Lösungsmitteln, sowie andererseits wegen der eigenen leichten Zersetzlichkeit des Körpers, der zudem noch fast die nämlichen Löslichkeitsbedingungen wie die 2,6-Naphtylaminsulfosäure (ziemlich leicht löslich in Natronlauge, Natriumacetat und Ammoniak, sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin) besitzt, sehr schwierig.

In festem Zustande ist der Körper entweder karminrot oder braunrot.

Zu Vergleichszwecken wurde auch der entsprechende Körper aus Dinitrophenylpyridinchlorid und 2,6-Naphtylaminsulfosäure hergestellt.

Zu einer Lösung von 14 g Dinitrophenylpyridinchlorid in wenig gut getrocknetem Pyridin werden 22 g 2,6-Naphtylaminsulfosaures Natrium in etwas Pyridin suspendiert allmählich gegeben und auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Das Reaktionsgemisch färbt sich hierbei rot bis rotbraun. Das als Nebenprodukt entstandene Dinitranilin wird mit warmem Aceton vollständig ausgezogen (Ausbeute an Dinitranilin 9 g oder 85%). Der zurückbleibende Körper wird mit wenig Natronlauge versetzt, in Wasser gelöst

und die tiefdunkelbraune Lösung mit verdünnter Salzsäure gefällt. Niederschlag: dunkelrotbraun.

Versetzt man nach Entfernung des Dinitranilins mit viel Natronlauge, filtriert die dunkelbraune Lösung durch Glaswolle ab und löst den verbleibenden Rückstand in Wasser, so erhält man ebenfalls eine tiefdunkelbraune Lösung, aus der sich aber bei vorsichtigem tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure karminrote, stark blau bis violett schimmernde Kriställchen ausscheiden, die sich schlecht filtrieren lassen. In der Lösung zersetzen sie sich sehr leicht unter Braunfärbung, ebenso werden sie durch vermehrten Säurezusatz leicht zerstört. In getrocknetem Zustande bilden sie einen tiefroten, fast schwarzen, stark grün glänzenden Körper, der sich in Alkohol etwas mit karminroter Farbe löst. Diese beiden Körper — vielleicht saures und neutrales Salz — konnten nicht völlig von einander getrennt werden.

Der Niederschlag wird abgenutscht, erst mit Wasser (Waschflüssigkeit gelb) bis zum Aufhören der sauren Reaktion und dann nochmals mit gewöhnlichem Alkohol gewaschen (Waschflüssigkeit anfangs orange, schliesslich hellgelb). Der dunkelrotbraune Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure karminrot, bei längerem Stehen schlägt jedoch die Farbe in rotbraun um; bei starkem Verdünnen der konzentrierten schwefelsauren Lösung mit Wasser färbt sie sich gelb; in Natronlauge und ebenso in Ammoniak löst sich der Körper mit gelber Farbe.

Stickstoffbestimmung des im Vakuum bei 45° getrockneten Körpers:

0,3585 g Substanz gaben bei 17° und 747,5 mm 15,3 ccm N.
0,2818 g Substanz gaben bei 19° und 747 mm 12,9 N.

Gefunden:	Berechnet für	für
4,89%; 5,14% N.	$C_{25}H_{21}N_2S_2O_6Cl$;	$C_{25}H_{19}N_2S_2O_6ClNa_2$
	5,14% N	4,76% N

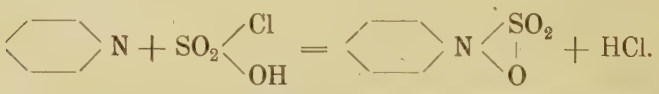
f) Aufspaltung mittels p-Amidophenol.

Zu der alkalischen Lösung des mit 4 g Pyridin erhaltenen Reaktionsproduktes werden 11 g p-Amidophenol

allmählich gegeben und die tiefrote Lösung auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Nach dem Abkühlen wird vom Ungelösten abfiltriert, das Filtrat in viel verdünnte Salzsäure (ungefähr 1 Liter) eingegossen und nach 5- bis 6-stündigem Stehen abgenutscht. Der Niederschlag ist tiefschwarzviolett; die Rohausbeute beträgt 0,9—1 g. Zur Reinigung wird der Körper dreimal in Äthylalkohol gelöst, mit Salzsäure gefällt und mit Wasser ausgewaschen. Er bildet dann ein fast schwarzes, grün glänzendes Pulver, das über 300° schmilzt. Reinausbeute 0,3 g.

VI. A. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Pyridin.

Lässt man zu unverdünntem gut getrockneten Pyridin (Überschuss) Chlorschwefelsäure eintropfen, so färbt sich die Lösung sofort unter starkem Erwärmen gelb. Kühlt man das Reaktionsgemisch stark und setzt die Zugabe von Chlorschwefelsäure fort, so scheidet sich bald aus der Lösung ein fester weisser Körper aus: (Anhydro)-Pyridinschwefelsäure[1]).



Bei schlechter Kühlung oder zu rascher Zugabe der Chlorschwefelsäure färbt sich das Gemisch unter Zersetzung und Verharzung dunkelbraun bis schwarzbraun. Mit Kältemischung gekühlt, erstarrt die ganze Lösung zu einer festen weissen bis gelblichen Kristallmasse. Der heftigen Reaktion wegen empfiehlt sich das Arbeiten mit kleinen Mengen. Schmilzt man den Körper vorsichtig, so erhält man nach dem Abkühlen einen gelben klar durchsichtigen Körper (bei zu starkem Erhitzen braungefärbt).

Gereinigt und analysiert wurde die Pyridinschwefelsäure noch nicht.

Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Pyridinschwefelsäure.

Gibt man zu der unverdünnten bei obigem Versuche erhaltenen Pyridinschwefelsäure β-Naphtylamin (entweder

[1]) Jul. Wagner, Ber. **19**, 1157.

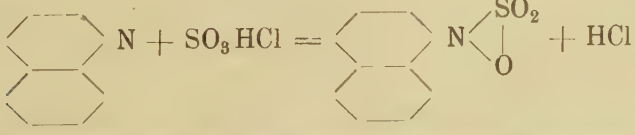
fein gepulvert oder mit einigen Tropfen Pyridin), so entsteht an der Berührungsstelle sofort eine karminrote Färbung. Erhitzt man dann sehr langsam und vorsichtig (die Wasserbadtemperatur scheint fast zu genügen), so beginnt die Masse zu schmelzen und sich immer tiefer karminrot zu färben. Beim Erkalten erhält man einen prachtvoll karminroten (Farbe des Zincke'schen Dinaphtylids) anfangs vollständig durchsichtigen Syrup, der nach mehreren Tagen teilweise kristallinisch wird, aber anscheinend noch stark von β-Naphtylamin durchsetzt ist. Der Körper ist in Alkohol löslich und kann dann mit Wasser oder verdünnter Salzsäure kristallinisch gefällt werden.

Bei Einwirkung von m-Toluylendiamin auf Pyridinschwefelsäure entsteht ein dunkelroter, bei Einwirkung von Anilin ein orangegelber bis orangeroter, bei Einwirkung von p-Toluidin ein ziegelroter Sirup; dagegen versagten die Versuche mit p-Amidophenol und 2,6-Naphtylaminsulfosäure.

Diese Versuche, die vorerst nur zur Orientierung erfolgten, sollen noch genauer durchgeführt werden.

VI. B. Einwirkung von Chlorschwefelsäure auf Chinolin.

Lässt man in unverdünntes frisch destilliertes und gut getrocknetes Chinolin (geringer Überschuss) unter starker Kühlung mittels Wasser oder Eis, Chlorschwefelsäure eintropfen, so entsteht eine anfangs gelbbraune Lösung, die schliesslich zu einem je nach der Stärke der Kühlung helleren oder dunkleren gelbbraunen Körper erstarrt, der wahrscheinlich aus Chinolinschwefelsäure besteht.



Vorsichtig geschmolzen, erstarrt er nach dem Abkühlen zu einem festen rein weissen Körper.

Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Chinolinschwefelsäure.

Verreibt man in einer Reibschale die erhaltene Chinolinschwefelsäure mit primären aromatischen Aminen, so tritt eine am Farbumschlage (Orangefärbung) deutlich erkennbare Reaktion ein. Schmilzt man dieses Reaktionsgemisch vorsichtig, so erhält man nach dem Erkalten orangegelbe bis braune Körper.

So wurde z. B. bei der Einwirkung von Anilin ein orangegelber,

bei der Einwirkung von β-Naphtylamin ein gelbbrauner bis braunoranger (manchmal fast orangeroter),

von m-Toluylendiamin ein brauner (syrupartiger),

von p-Toluidin ein braunoranger Körper (gelingt am besten) erhalten.

Dagegen schlugen die Versuche mit p-Amidophenol sowie mit 2,6-Naphtylaminsulfosäure fehl.

Die entstandenen Körper sind nach vorläufigen Versuchen in Alkohol löslich und können mit Äther gefällt werden, verschmieren jedoch bei der Fällung sehr leicht.

Die Körper mit p-Toluidin und β-Naphtylamin ergeben nach dem Lösen in Alkohol und Versetzen mit viel überschüssiger Salzsäure eine ziegelrote bezw. karminrote Lösung (die z. B. Filtrierpapier rosa färbt). Aus dieser Lösung irgend einen Niederschlag zu isolieren, gelang bis jetzt noch nicht; überhaupt sind diese Versuche bisher über das Stadium von Vorversuchen noch nicht hinausgetreten.

VII. A. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Chinolin.

Zu 55 g frisch destilliertem und gut getrocknetem Chinolin, das mit ziemlich viel absolutem Äther verdünnt wird, lässt man unter guter Kühlung mittels Kältemischung aus einem Tropftrichter vorsichtig 27 g Sulfurylchlorid, ebenfalls gut gekühlt, zutropfen. Es entsteht ebenso wie bei dem analogen Versuche mit Pyridin anfangs im Äther eine weisse äusserst unbeständige Fällung, aus der sich fast augenblicklich eine gelbbraune sehr dicke Schmiere

abscheidet. Einen reinen kristallinischen Körper zu gewinnen, erwies sich als unmöglich. Auch liess sich der Körper durch primäre Amine nicht unter Bildung der gewünschten Farbstoffe aufspalten; jedoch lässt das Auftreten des typischen Phenolgeruchs eine Aufspaltung des Chinolinrings als möglich erscheinen.

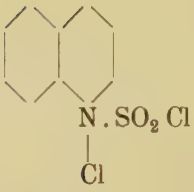
VII. B. Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chinolin und Chlorierung des erhaltenen Produktes unter Zusatz von Kampfer.

Leitet man in gut getrocknetes, frisch destilliertes Chinolin unter Kühlung trockenes Schwefeldioxyd ein, so erfolgt restlose Absorption, wobei sich die Lösung anfangs gelb färbt und schliesslich kristallinisch erstarrt (gelbe Nadeln). Das erhaltene Produkt ist in Chloroform und Nitrobenzol löslich und könnte daraus umkristallisiert werden, wenn es nicht beim Abfiltrieren fast augenblicklich verschmieren würde. Der Körper ist bei Zimmertemperatur kristallinisch, teilweise verschmiert. Schmilzt man ihn vorsichtig, so erhält man eine klare gelbe Flüssigkeit, die fast gar kein Schwefeldioxyd abgibt und beim Abkühlen mittels Kältemischung wieder kristallinisch erstarrt.

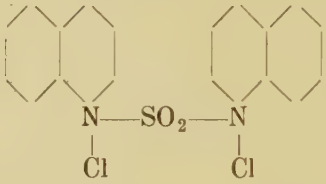
Absorbiert werden von 10 g Chinolin nicht ganz 5 g Schwefeldioxyd, die einem Moleküle entsprechen.

Dieses Produkt wurde in Nitrobenzol gelöst und mit etwa 2 g Kampfer versetzt. Hierauf wurde unter starker Kühlung mittels Kältemischung langsam getrocknetes Chlor eingeleitet. Aus der dunkelgelben Lösung, die ungefähr 20 g Chlor absorbierte und sich allmählich unter Abgabe von Sulfurylchlorid zersetzt, scheiden sich nach 8—10 Tagen farblos scheinende Kristallnadeln von $^1/_2$ cm Länge ab, die abfiltriert und mit Äther gut ausgewaschen werden. Sie enthalten Chlor und Schwefeldioxyd und sind leicht gelblich gefärbt. Näher untersucht wurden sie noch nicht.

Ich glaube jedoch, dass dem in der Lösung befindlichen Körper die Formel



dem kristallinischen vielleicht die Formel



zukommt.

Bei Einwirkung von primären aromatischen Aminen erfolgen Gelb-Braunfärbungen.

II.

Über die Reaktion

zwischen Metaphosphorsäureäthylester einerseits, Wasser, ein- und mehrwertigen Alkoholen andererseits. Über die Synthese von Glycerinmono- und -diphosphorsäure aus Metaphosphorsäureäthylester und Glycerin.

Theoretischer Teil.

Soweit bis jetzt bekannt geworden ist, tritt der Phosphor im tierischen Organismus wie überhaupt in der organischen Natur stets als Ester oder Amid der Orthophosphorsäure in Erscheinung. Schon vor der Entdeckung der natürlichen phosphorhaltigen Körper sind einfache Ester der Orthophosphorsäure bei dem Studium der Reaktionen zwischen Phosphorsäure und Alkohol aufgefunden worden. So beschrieb bereits in den ersten Jahren des neunzehnten Jahrhunderts Boudet junior[1]) eine Reaktion zwischen Phosphorsäure und Alkohol, ohne jedoch die wahre Natur des erhaltenen Produktes zu erkennen. Im Jahre 1807 bewies dann als erster Bouley senior[2]) anlässlich einer die Einwirkung von Schwefelsäure bezw. Phosphorsäure auf Alkohol vergleichenden Arbeit unwiderleglich die Bildung von Phosphorsäureestern. Seine Versuche wurden, nachdem mittlerweile noch von Lassaigne[3]) eine Veröffentlichung über den gleichen Punkt erfolgt war, von Pelouze[4]) aufgegriffen. Diesem gelang es, die von

[1]) Nach einer von Pelouze gemachten Angabe: Annalen der Pharmazie **6**, 129.

[2]) Siehe Pelouze, Annalen der Pharm. **6**, 129.

[3]) Lassaigne, Ann. chim. (2), **13**, 294 (1820).

[4]) Pelouze, Annalen der Pharmazie **6**, 129 (1833).

dem genannten Forscher angekündigte „Phosphorweinsäure“ (identisch mit Orthophosphorsäuremonoäthylester) bezw. ihre Salze zu isolieren. Liebig[1]) bestimmte kurz darauf Formel und Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung durch Analyse des Barytsalzes.

Die Erforschung der Orthophosphorsäureester gewann eine erhöhte Bedeutung als Gobley[2]) 1845 die natürliche Glycerinphosphorsäure im Eidotter auffand und Pelouze[2]) aus Glycerin und Phosphorsäure eine angeblich mit der natürlichen Säure Gobleys identische Glycerinphosphorsäure synthetisch herstellen konnte. Ihre Beobachtungen gaben den Anstoss zu ausserordentlich zahlreichen Untersuchungen über Ester der Orthophosphorsäure.

Die Arbeiten über die Ester der Phosphorsäure mit den einfachen Alkoholen schliessen sich den älteren Forschungen eng an. So stellte Voegeli[3]) 1849 durch Einwirkung von wasserfreier oder wasserhaltiger Phosphorsäure auf Äthylalkohol oder Äthyläther die drei möglichen Äthylester her. Der Triester entsteht bei Abwesenheit von Wasser, aber auch da nur in kleinen Mengen. Reichliche Ausbeuten an Mono- und Diester erhielt Voegeli beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit Wasser. 1895 gewann J. Cavalier[4]) auf gleiche Weise den Triallylester. Schiff (1857)[5]), Limpricht (1865)[6]), L. Carius[7]) H. Wichelhaus (1868)[8]) bedienten sich zur Darstellung der Ester der Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und dem betreffenden absoluten oder verdünnten Alkohol. Die vier Forscher erhielten hierbei die Mono-, Di- und Triäthylester der Phosphorsäure, Schiff ausserdem die entsprechenden Methylderivate. Werden Phosphoroxychlorid und Alkohol im molekularen Verhältnisse 1:1 bezw. 1:2 angewendet,

[1]) J. Liebig, Annalen der Pharmazie **6**, 143 (1833).
[2]) Pelouze, C. r. **21**, 720 (1845.)
[3]) F. Voegeli, Annalen **69**, 180 (1849).
[4]) J. Cavalier, C. 1895 II. 360.
[5]) H. Schiff, Annalen **101**, 306; **102**, 334 (1857).
[6]) H. Limpricht, Annalen **134**, 347; (1865).
[7]) L. Carius, Annalen **137**, 121 (1866).
[8]) H. Wichelhaus, Annalen Suppl. **6**, 262 (1868).

so bilden sich nach Wichelhaus[1]) Dichlormono- und Monochlordiäthylester. Zur Verbesserung der Ausbeute an Triester ersetzte 1865 Limpricht[2]) den Alkohol durch Natriumalkoholat. Wie Cavalier[3]) später fand, sind dabei die Ausbeuten an Triäthylphosphat fast quantitativ.

Durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Alkohole stellten L. Carius (1866)[4]) Tri- und Diäthylester, Lossen und Köhler (1891)[5]) Monoäthyl- und -methylester, Cavalier (1898)[6])[7]) Triallylphosphat, Dimethyl-, Diäthyl- und Diallyl-, (1899) Mono- und Dimethylphosphorsäure, ferner 1900 der letztere zusammen mit Prost[8]) die Mono- und Diester des n-Propyl-, i-Propyl- und i-Butylalkohols dar.

G. Geuther und F. Brockhoff[9]) verwandten 1873 zur Gewinnung von Phosphorsäureestern das Phosphorpentachlorid und erhielten mit Natriumalkoholat den Triäthylester. Die Bildung des Esters schreiben sie dem in erster Phase entstehenden Phosphoroxychlorid zu.

Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf frisches Natriumalkoholat in absolutem Äther wies A. Arbusow[10]) die Triester des Methyl-, Äthyl-Propyl-, i-Propyl- und i-Butylalkohols nach.

Die bisher erwähnten Methoden liefern die drei möglichen Ester nebeneinander.

Zur Trennung und Reinigung der Mono- und Diester wurde stets die verschiedene Löslichkeit der Baryum- und Bleisalze benutzt. Die Baryumsalze der Monoester sind z. B. fast ausnahmslos in 50% igem Alkohol unlöslich,

---

[1]) H. Wichelhaus, Annalen Suppl. **6**, 262 (1868).

[2]) H. Limpricht, Annalen **134**, 347 (1865).

[3]) J. Cavalier, C. 1896 II. 409.

[4]) L. Carius, Annalen **137**, 121 (1866).

[5]) W. Lossen und A. Köhler, Annalen **262**, 209 (1891).

[6]) J. Cavalier, C. 1898 I. 1263 (C. r. **126** (1898) 1214—15); C. 1895 II. 360.

[7]) J. Cavalier, C. 1899 I. 20.

[8]) J. Cavalier und E. Prost, C. 1900, II. 762.

[9]) G. Geuther und F. Brockhoff, Journ. für prakt. Chemie (2), **7**. 101 (1873).

[10]) A. Arbusow, C. 1906 II. 749.

während die Baryumsalze der Diester in der Regel noch aus 80%igem Alkohol umkristallisiert werden können. Ein weiteres Hilfsmittel bei der Aufarbeitung bildet die Eigenschaft der Erdalkalisalze der Monoester, in heissem Wasser weniger löslich zu sein als in kaltem. Die Triester sind destillabel und können durch Fraktionierung rein gewonnen werden.

Methoden, nach denen man nur Monoester erhält, sind bisher nicht beschrieben worden.

Reine Diester, worunter auch solche mit verschiedenen Alkoholradikalen, wurden von Voegeli[1]), Lossen und Köhler[2]), Cavalier[3]) durch partielle Spaltung der Triester dargestellt.

Das brauchbarste Verfahren zur Herstellung der reinen oder gemischten Triester besteht in der Einwirkung von Jodalkylen auf die entsprechenden Silbersalze.

Zum erstenmale wurde diese Reaktion von Clermont[4]) 1854 zur Darstellung von Triäthylphosphat aus Äthyljodid und phosphorsauren Silber benützt. In gleicher Weise verfuhren Lossen und Köhler[5]) (1891) bei der Darstellung von Tribenzylphosphat, und Cavalier[6]) bei der Gewinnung von Triallyl- und -methylester. Letzterer synthetisierte später gemeinsam mit seinem Mitarbeiter E. Prost[7]) die Triester des Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl- und Amylalkohols. Die Einwirkung von Jodalkylen auf Silbersalze bildet zugleich die einzige Methode, mittels welcher bisher die Herstellung von gemischten Triestern gelang. Lossen und Köhler[8]) erhielten (1891) Äthyldimethyl-, Methyldiäthyl- und Methyldibenzylposphat bei der Reaktion zwischen zwei Molekülen Jodalkyl und einem Moleküle Alkyl- (bezw. Aryl-) phosphorsauren Silbers oder von einem Mole-

[1]) F. Voegeli, Annalen **69**, 180 (1849).
[2]) Lossen und Köhler, Annalen **262**, 209 (1891).
[3]) J. Cavalier, C. 1897 I. 406.
[4]) Ph. v. Clermont, Annalen **91**, 357 (1854).
[5]) Lossen und Köhler, Annalen **262**, 209 (1891).
[6]) Cavalier, C. 1897 I. 406; C. 1899 I. 20.
[7]) Cavalier und Prost, C. 1900 II, 762.
[8]) Lossen und Köhler, Annalen **262**, 209 (1891).

küle Jodalkyl und einem Moleküle dialkylphosphorsauren Silbers.

Aus der neueren Zeit stammen äusserst eingehende Forschungen über Geschwindigkeit und Grenzen der Veresterung[1]), die Esterifizierungswärme[2]), die Verseifungsschnelligkeit[3]), Leitfähigkeit[4]) und die Neutralisationswärme[5]) der Phosphorsäureester, die besonders von G. Belugou, E. Belugou, Cavalier und Carré angestellt wurden.

Die Resultate dieser Arbeiten lassen erkennen, dass die Phosphorsäureester, der einfachen einwertigen Alkohole und ihre Salze, auch wenn sie nach verschiedenen Methoden hergestellt werden, stets die gleichen physikalischen Konstanten aufweisen. Diese Körper sind daher als chemisch einwandfrei definierte Stoffe zu bezeichnen.

Gleich günstige Versuchsergebnisse konnten bei den Estern der mehrwertigen Alkohole bisher nicht erreicht werden. Ihre Salze zeigen je nach den Darstellungsmethoden Unterschiede in der Löslichkeit, im Kristallwassergehalte und im Aussehen. Es ist bisher noch nicht einmal gelungen, über die Glyzerinphosphorsäure Klarheit zu schaffen, trotzdem diese wegen ihrer früh erkannten physiologischen Bedeutung Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen ist. Es liegen über sie — soweit mir bekannt ist — nicht weniger wie 40 Arbeiten vor, aber nicht zwei Forscher konnten synthetische Glyzerinphosphorsäuren mit in ihren Eigenschaften identischen Salzen erhalten. Noch erheblicher als die Unterschiede der synthetischen Produkte unter sich, sind die Differenzen zwischen den synthetischen und den natürlichen Stoffen. Es ist ein Verdienst Willstädters und Lüdeckes[6]) zuerst besonders auf diese Abweichungen hingewiesen zu haben,

---

[1]) E. Belugou, C. 1899 I. 813.
[2]) J. Cavalier, C. 1896 II. 409.
[3]) J. Cavalier, C. 1898 II. 413; C. 1900 I. 102.
[4]) P. Carré: C. 1906 I. 20, 444.
[5]) J. Cavalier, C. 1898 I. 1094, 1263; C. 1898 II. 82, C. 1899 I. 162.
[6]) R. Willstädter und K. Lüdecke, Ber. **37**, 3753 (1904).

da man bis dahin auf Grund der Ansicht von Pelouze[1]) und Gobley die synthetischen und natürlichen Produkte für identisch hielt.

Die natürliche Glyzerinphosphorsäure ist, wie schon erwähnt wurde, 1845 von Gobley zum erstenmale aus Eigelb gewonnen worden. Ihre Eigenschaften werden von Pelouze[2]) und Gobley ohne genauere Angaben als analog mit denen der von ersterem kurz zuvor erhaltenen synthetischen Säure bezeichnet.

Erst 30 Jahre später (1876) wurde die natürliche Glyzerinphosphorsäure zum zweitenmale von Thudichum und Kingzett[3]) isoliert. Diese Forscher erhielten sie durch Kochen von Kephalin mit Barytlauge. Sie untersuchten das Baryumsalz, von dem sie ein kristallwasserfreies und ein kristallwasserhaltiges (1 Molekül Wasser) Produkt beschreiben.

Willstädter und Lüdecke[4]) (1904) benützten zur Darstellung der natürlichen Säure Lecithin aus Eidotter (in 5 verschiedenen Präparaten) und erhielten stets Produkte von den gleichen Eigenschaften. Ihr Baryumsalz enthielt nach dem Trocknen bei 105° $^1/_2$ Mol. Kristallwasser und war in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem. Durch Alkohol wurde es aus verdünnter Lösung schleimig, aus konzentrierter flockig gefällt; es war optisch aktiv (linksdrehend). Das Calciumsalz besitzt nach ihren Angaben bei 105° getrocknet $^3/_4$ Molekül Wasser und fällt aus der heissen wässrigen Lösung in flimmernden Kristallen aus. In 100 g seiner wässrigen Lösung waren bei 16° 2,15 g, bei 18° 2,62 g wasserfreies Salz gelöst.

1906 hat dann P. Mayer[5]) d-Glyzerinphosphorsäure durch Spaltung von racemischen Lecithin mit Lipase erhalten. Dieses fettspaltende Ferment zerlegt nach seinen

[1]) Pelouze, Journ. f. prakt. Chemie, **36**, 257 (1847).

[2]) Pelouze, C. r. **21**, 720 (1845).

[3]) J. L. W. Thudichum und C. T. Kingzett, Journ. f. prakt. Chemie 1876, 557 und Monit. scientif. (3) **6**, 1278.

[4]) R. Willstädter und K. Lüdecke, Ber. **37**, 3753 (1904).

[5]) P. Mayer, Biochem. Zeitschr. **1**, 51/52 (1906).

Angaben nur das d-Lecithin in Fettsäure und d-Glycerinphosphorsäure, während die l-Komponente nicht angegriffen wird. Er nimmt für das Baryumsalz $^1/_2$ Molekül Krystallwasser an[1]).

Weiter haben sich Tutin und Hann[2]) mit vergleichenden Untersuchungen über natürliche und synthetische Glyzerinphosphorsäure befasst. Ihr natürliches Baryumsalz — aus Lecithin erhalten — ist optisch inaktiv und fällt aus der wässrigen Lösung beim Erwärmen in Form von Blättchen mit $^1{}_2$ Moleküle Kristallwasser aus. 5,5110 g wässrige Lösung enthalten bei 17° 0,3968 g Salz. Tutin und Hann betrachten das natürliche Produkt als ein Gemisch von α- und β-Säure, ohne dafür aber zwingende Gründe anzugeben.

Eine optisch aktive natürliche Glyzerinphosphorsäure gewann S. Fränkel[3]) durch Hydrolyse des Kephalins. Das Baryumsalz — ein weisses amorphes Pulver mit einem Moleküle Krystallwasser — löste sich leicht in Wasser und war rechtsdrehend. Nach der Ansicht Fränkels ist es deshalb verschieden von dem aus Lecithin erhaltenen Produkte.[4])

[1]) Seine Analysenwerte für Baryum und Phosphor lassen aber auch die Annahme eines kristallwasserfreien Körpers zu. Er gibt als gefunden an:

P 9,4 % Ba 44,28 %

berechnet ist für $C_3H_7O_6PBa + {}^1/_2 H_2O$.

P 9,81 % 43,35 %

für $C_3N_7O_6PBa$ (wasserfrei).

P 10,08 % 44,68 %

Kristallwasserbestimmungen wurden von ihm nicht ausgeführt. P. Mayer kann nicht unterscheiden, ob der zu hohe Baryumgehalt mit der partiellen Racemisierung zusammenhängt oder durch eine Beimengung zu erklären ist.

[2]) F. R. Tutin und A. C. O. Hann., Proceed Chem. Soc. **22**, 273 (1907) Fr. Tutin und A. C. O. Hann: Journ. Chem. Soc., London **89**, 1756 (1907).

[3]) S. Fränkel, Biochemische Zeitschr. **21**, 341 (1909).

[4]) Nach einem Referate im Zentralblatte 1911 I. 501 stelite C. Carcano eine l-Glycerinphosphorsäure durch Spaltung des racemischen Produktes mittels eines Fermentes dar. Leider war es mir nicht möglich, die Originalarbeit: Boll. Chim. Farm. **49**, 883/886 einzusehen.

Eine tabellarische Übersicht über die Salze der natürlichen Glyzerinphosphorsäure findet sich Seite 52.

Synthetische Glyzerinphosphorsäure wurde zuerst 1845 von Pelouze[1]) durch Einwirkung von wasserhaltiger oder auch wasserfreier Phosphorsäure auf Glyzerin erhalten. Das Calciumsalz wird von ihm als in kaltem Wasser leicht, in heissem Wasser wenig löslich beschrieben. Es ist bei 160° getrocknet wasserfrei. Dieses Darstellungsverfahren wurde von Portes und Prunier[2]) dahin geändert, dass sie 60 %ige Phosphorsäure 6 Tage auf reines Glyzerin bei 100—110° einwirken liessen. Ihr Calciumsalz löste sich in der 15fachen Menge Wasser (oder umgerechnet 6,66 % gegen 2,2 % des natürlichen Salzes). Der Kristallwassergehalt betrug 2 Mol.[3]) (natürliches Salz: $^3/_4$ Mol).

Petit und Polonowsky[4]) fanden dann, dass wasserfreie Metaphosphorsäure bessere Ausbeuten als 60 %ige Phosphorsäure ergibt. Sie erhitzten deshalb gleiche Gewichtsmengen von völlig wasserfreier Metaphosphorsäure[5]) und vorgewärmtem Glyzerin im Ölbad. Das Calciumsalz von Petit und Polonowsky löste sich in Wasser bei 20° zu 5,5 % (natürliches Salz: 2,2 %) und enthielt ein Molekül Kristallwasser (natürliches Salz $^3/_4$ Molekül).

Delage und Gaillard[6]) liessen $1^1/_2$ Teile Glyzerin und 1 Teil Phosphorsäure anfangs bei 120°, dann bei 170 bis 190° bis zur beginnenden Entwicklung von Acroleïndämpfen aufeinander wirken. Ihr Calciumsalz enthielt ein Molekül Kristallwasser (natürliches Salz $^3/_4$ Molekül) und löste sich in 10 Teilen Wasser (oder 9,1 % gegen 2,2 % des natürlichen Salzes).

O. Mundorff[7]) stellte aus konzentrierter Phosphorsäure und Glyzerin die Säure dar. Über das von ihm erhaltene Calciumsalz fehlen nähere Angaben.

[1]) Pelouze, C. r. **21**, 720. (1845).

[2]) L. Portes und G. Prunier, C. 1894 I. 1065.

[3]) Auch nach E. Falières C. 1898 I 519 enthält das Calciumsalz 2 Moleküle Kristallwasser.

[4]) A. Petit und M. Polonowsky, Chem. Zeitung. **18**, 1192 (1894).

[5]) Angaben über die Darstellung dieser wasserfreien Metaphosphorsäure fehlen.

[6]) Delage und Gaillard, C. 1896 II. 125.

[7]) O. Mundorff, C. 1896 II. 125.

Das im Handel befindliche Calciumsalz untersuchten Adrian und Trillat.[1]) Es erwies sich als wasserfrei; die Löslichkeit im Wasser variierte stark (zwischen 4,05 bis 7,6% bei 25°) und betrug im Mittel 4,53% (natürliches: 2,2%). Beimengungen von Glyzerin oder freier Phosphorsäure erhöhten die Löslichkeit. Die Ausscheidung aus kaltgesättigter Lösung begann bei 32° und war bei 40° schon reichlich. Ein zweites[2]) aus Handelsprodukt erhaltenes Calciumsalz war nach ihrem Befunde ein Anhydrid; es fiel aus der wässrigen Lösung in Kristallen. Zur synthetischen Darstellung[3]) erhitzten sie gleiche Teile flüssiger Phosphorsäure und Glyzerin 24 Stunden lang bei 130—150°.

Löslichkeitsbestimmungen des synthetischen Calciumsalzes führten Cavalier und Pouget[4]) bei verschiedenen Temperaturen aus; 100 g wässrige Lösung enthielten bei 16° 7,9 g, bei 36° 4,4 g, bei 51° 2,3 g, bei 77° 1,3 g, bei 86° 1,25 g und bei 100° 1,15 g Salz (natürliches Salz: 16° 2,15%, bei 18° 2,52%).

Die vorteilhafteste Darstellungsmethode ist nach genauen Untersuchungen von Imbert und Belugou[5]) über Grenze und Schnelligkeit der Esterifizierung das Verfahren von Portes und Prunier[6]) (6tägiges Erhitzen von syrupöser Phosphorsäure und Glycerin auf 100—110°).

Willstädter und Lüdecke[7]) stellten die synthetische Säure dar, indem sie molekulare Mengen von wasserfreiem Glyzerin und kristallinischer Phosphorsäure 6—8 Stunden im Vakuum (neben einer Schwefelsäurevorlage) auf eine Ölbadtemperatur von 135—140° erhitzten. Das stets amorph erhaltene Baryumsalz enthält bei 105° noch ein Molekül Wasser (natürliches Salz $^1/_2$ Molekül). Der Baryumgehalt des heiss gefällten Salzes beträgt zwischen 42,22 und

[1]) Adrian und Trillat, C. 1898 I. 131, 214.

[2]) Adrian und Trillat, C. 1898 I. 1050.

[3]) Adrian und Trillat, C. 1898 I. 214.

[4]) J. Cavalier und Pouget, Bull. (3). **21**, 364. (1899).

[5]) H. Imbert und G. Belugou, Bull. (3) **21**, 935 (1899).

[6]) Nach Adrian und Trillat, C. 1898 I. 1052 entsteht hierbei infolge der langen Einwirkungsdauer jedoch schon etwas Diester.

[7]) R. Willstädter und K. Lüdecke, Ber. **37**, 3753 (1904).

42,47% Ba, der des mit Alkohol gefällten Salzes nur 38,94—39,95% Ba. Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Calciumsalz verliert bei 125—130° ungefähr $^3/_4$ Molekül Wasser, hält aber noch $1^1/_2$ Moleküle zurück. (Wassergehalt des bei 105° getrockneten natürlichen Salzes $^3/_4$ Molekül). In 100 g wässriger Lösung sind bei 18° 5,54 g, bei 22° 4,05 g des bei 130° getrockneten Calciumsalzes löslich. (Natürliches Calciumsalz 16° 2,15%, 18° 2,62%.)

Power und Tutin[1]) wandten das Verfahren von Carré[2]) an und erhielten das Baryumsalz wasserfrei (natürliches 0 bis $^1/_2$ Molekül). Ebenso war das Calciumsalz — Blättchen aus Wasser — wasserfrei (natürliches $^3/_4$ Molekül). Bei 16° löste sich das Calciumsalz in 22,4 (oder 4,28%), bei 25° in 25,2 (oder 3,81%), bei 100° in 108,6 (oder 0,91%) Teilen Wasser. (Natürliches Salz: 16° 2,15%; 18° 2,62%).

Nach Tutin und Hann[3]) ist die synthetische Glyzerinphosphorsäure wie die natürliche ein Gemisch von α- und β-Säure, das sich aber von dieser durch verschiedene Mischungsverhältnisse unterscheidet. Die Autoren geben jedoch auch hier für ihre Annahme keine zwingenden Gründe an. Das von ihnen erhaltene Baryumsalz fiel aus seiner wässrigen Lösung mit einem halben Moleküle Kristallwasser (natürliches $^1/_2$ Molekül) in Form eines körnigen Pulvers; bei 17° waren in 5,9159 g Lösung 0,1102 g Salz gelöst (oder 1,86% gegen 7,2% beim natürlichen Salze). Die α-Säure erhielten Tutin und Hann[4]) durch achtstündige Einwirkung von $1^1/_2$ Molekül kristallinischer Phosphorsäure auf β-Dichlorhydrin bei 150—155° und darauffolgende Abspaltung der Chloratome. Das Baryumsalz dieser α-Säure, das aus der wässrigen Lösung in Blättchen

[1]) F. B. Power und F. Tutin, Proceedings of the Chem. Society **21**. Ref. 24, S. 72 (1905) und Journ. Chem. Soc. London **87**, 249/257 (1905).

[2]) P. Carré, C. r. **137**, 1079 (1904).

[3]) F. Tutin und A. C. O. Hann, Proceed. Chem. Soc. **22**, 273 und Journ. Chem. Soc. London, **89**, 1757.

[4]) F. Tutin und A. C. O. Hann, Journ. Chem. Soc. London **89**, 1752.

fiel, kristallisierte mit einem halben Moleküle Wasser (natürliches Salz $^1/_2$ Molekül); in 6,6122 g Lösung waren bei 17° 0,2484 g Salz (oder 3,76° $_0$; natürliches 7,2°/$_0$) enthalten. Die β-Säure wurde nach folgender Methode dargestellt: Durch $^3/_4$ stündiges Kochen von α-Dichlorhydrin mit der äquimolekularen Menge Phosphoroxychlorid entstand Di-β-Glyzerinphosphorsäure; diese zersetzte sich bei vierstündigem Kochen in wässriger Lösung mit $^2/_3$ der zur Bindung des Calciums nötigen Menge Schwefelsäure unter Bildung von β-Glycerinphosphorsäure. Das Baryumsalz der β-Säure war ein weisses amorphes Pulver mit einem Moleküle Kristallwasser (natürliches Salz: $^1/_2$ Molekül). 9,9378 g seiner wässrigen Lösung enthielten bei 170° 0,2702 g Salz (oder 2,72°/$_0$; natürliches Salz 7,2°/$_0$).

Wülfing[1]) erhielt das Natriumsalz der Glycerinphosphorsäure, indem er Natriummetaphosphat oder glasige Metaphosphorsäure und Glycerin $1^1/_2$ Stunden im Vacuum auf 200—210° erhitzte.

Die synthetischen Calciumsalze zeigen demnach im Kristallwassergehalte Schwankungen zwischen 0 und 2 Molekülen Wasser; ihre Löslichkeiten betragen im Durchschnitte 4—5° $_0$ bei Temperaturen von ungefähr 20°. Die synthetischen Baryumsalze besitzen 0 bis 1 Molekül Wasser, ihre Löslichkeiten variieren von 2 bis 4°/$_0$ bei 17°.

Das Calciumsalz der natürlichen Säure besitzt dagegen nach Willstädter und Lüdecke $^3/_4$ Molekül Kristallwasser, seine Löslichkeit beträgt etwas über 2°/$_0$ bei 20°. Das natürliche Baryumsalz hat 0 bis 1 Molekül Wasser, seine bei 17° gesättigte Lösung enthält 7,2°/$_0$ Salz.

Also ist das synthetische Calciumsalz doppelt so leicht löslich als das natürliche, während bei den Baryumsalzen die Verhältnisse umgekehrt liegen.

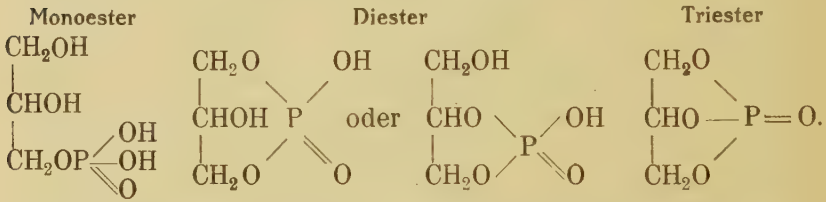
Diese recht beträchtlichen Unterschiede kann man, worauf schon Willstädter und Lüdecke hinwiesen, nicht durch optische Aktivität allein erklären, da auch die natürlichen Produkte teils im racemischen Zustande, teils als

[1]) J. A. Wülfing, C. 1909 I. 416, C. 1910 I. 700.

Gemische von inaktiven und aktiven Säuren untersucht wurden.

Vielleicht lassen sich die Differenzen zwischen den synthetischen Produkten auf Grund der Beobachtungen von Carré[1]) und Prunier[2]) erklären, welche die Reaktion zwischen Phosphorsäure und Glyzerin genauer studierten und hierbei feststellen konnten, dass eine grosse Zahl von Prozessen nebeneinander hergehen.

Ersterer fand, dass Phosphorsäure mit Glyzerin unter normalem und vermindertem Drucke folgende Produkte bilden kann:



Das Auftreten von Diester begann unter normalem Drucke bereits bei 110°.

G. Prunier veresterte 60%ige und 85%ige Phosphorsäure durch Glyzerin (30°, 28° Bé) bei 110°, 130° und 150° unter normalem und vermindertem Drucke. Nach den Resultaten seiner Untersuchungen wird bei raschen Veresterungen, d. h. bei höherer Temperatur und vermindertem Drucke oder grosser Verdampfungsoberfläche vor allem Diester ($C_3H_5(OH)O_2POOH$), bei langsamen Veresterungen Monoester $C_3H_5(OH)_2OPO(OH)_2$, bei sehr hohen Temperaturen Triester ($C_3H_5O_3PO$) erhalten.

Zieht man nun in Betracht, dass bei der Synthese regelmässig diese drei Körper entstehen und Di- und Triester sich sowohl unter Bildung von α- wie β-Glyzerinmonophosphorsäure spalten können, so liegt die Vermutung nahe, dass die bisher gewonnenen synthetischen Produkte sämtlich Gemische von α- und β-Glyzerinphosphorsäuren darstellen und deshalb bei den oben erwähnten Methoden eine

---

[1]) P. Carré, C. r. **137**, 1070/73, C. r. **138**, 47—49 (1904).
[2]) G. Prunier, Bull. (4) **1**, 1046/48 (1907).

Glyzerinmonophosphorsäure von konstanten Eigenschaften nicht isoliert werden konnte.

Ausser den hier angeführten Calcium- und Baryumsalzen wurde noch eine grosse Anzahl anderer neutraler und saurer anorganischer und auch organischer Salze[1]) der synthetischen Glyzerinphosphorsäure hergestellt. Ihre nähere Besprechung erübrigt sich, da die gleichen Derivate der natürlichen Säure mit geringen Ausnahmen nicht genauer untersucht wurden.

Ebenso soll auch auf die nähere Anführung der physikalisch-chemischen Arbeiten[2]) über synthetische Glyzerinphosphorsäure an dieser Stelle verzichtet werden, einmal aus dem oben angegebenen Grunde und dann, weil über die Reinheit des Materials keine Klarheit besteht[3]).

Die Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften der Glyzerinphosphorsäure stehen in engem Zusammenhange mit der Synthese des wichtigsten organischen Phosphorsäurederivates, des Lecithins[4]).

Diesem Körper kommt nach A. Strecker[5]) die Formel[6]) zu:

---

[1]) Pelouze, C. r. **21**, 720: Pb; A. Petit und Polonowsky, Chem. Zeitg. **18**, 1192 93: Na, Fe, Sr, Li; Delage und Gaillard, C. 1896 II. 125: Na, K, Mg, Sr, Li; O. Mundorff, C. 1896 II. 125: K, Na, Mg, Fe; Adrian und Trillat, C. 1898 I. 907: Cu, Pb; Adrian und Trillat, C. 1898 II. 596: Organische Salze: Cocainsalz etc.; Adrian u. Trillat, C. 1898, I. 1263, C. 1898. II. 13: Saure Salze; P. Carré, Bull. (3) **31**, 803: Chininsalze und saure Salze. W. H. Martindale, C. 1905. II. 881: (Radioaktives) Thoriumglyzerinphosphat; Power und Tutin, J. Chem. Soc. London **87**, 249/57: Sr, Na, Li, K, NH_4, Mn, Zn; Carré, C. 1905 II. 390: Organische Salze; A. Astruc, C. 1905 I. 1168: Organische Salze; G. Prunier, C. 1908 I, 115: Hg; Carré, C. 1909 I. 989: Saure Salze; P. A. W. Self, C. 1908. II. 496: Saure Salze.

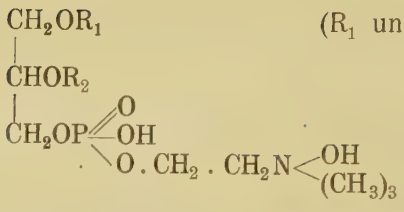
[2]) H. Imbert und G. Belugou, C. r. **125**, 1040 (1898). Neutralisationswärme; J. Cavalier und Pouget, C. 1899. I. 1105: Beständigkeit; P. Carré, C. r. **138**, 47 (1904). P. Carré, C. 1906 I. 20: Bestimmung der Leitfähigkeit.

[3]) Eine tabellarische Übersicht über die bis jetzt erhaltenen synthetischen Glyzerinphosphorsäuren und ihre Calcium- und Baryumsalze findet sich S. 53/54.

[4]) Der Name stammt von Gobley.

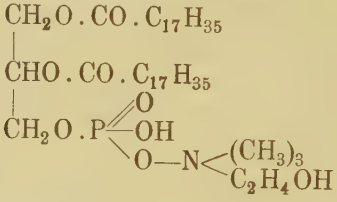
[5]) A. Strecker, Annalen **148**, 77 (1863).

[6]) Nach Ulpiani (Gaz. chim. Ital. **31**, II. 47 (1904) liegt ihm eine asymmetrische Glyzerinphosphorsäure zugrunde.



Versuche, ihn synthetisch zu erhalten, sind bis jetzt ergebnislos verlaufen.

In einer ausgezeichneten Arbeit beschreibt F. Hundeshagen[1]) dagegen die Distearylglyzerinphosphorsäure[2]) und ihre Salze; unter diesen befindet sich auch ein distearylglyzerinphosphorsaures Cholin



das mit dem natürlichen Lecithin isomer ist. Er erhielt die Distearylglyzerinphosphorsäure durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Distearylglyzerin und nachherige Behandlung des Einwirkungsproduktes mit Wasser. Leider stand ihm als Ausgangsmaterial kein Distearylglyzerin von einheitlicher Konstitution zur Verfügung. Seine Versuche sind in jüngster Zeit von A. Grün und F. Kade[3]) wiederholt worden. Die von ihnen erhaltene Distearylglyzerinphosphorsäure ist nach ihren Angaben ein ausserordentlich zersetzliches Produkt, das beim Stehen allmählich unter Abspaltung von freier Phosphorsäure in Diglyzerinphosphorsäure und eine Pentadiglyzeridphosphorsäure übergeht. Diese Beobachtungen stehen in vollem Gegensatze zu den Ergebnissen Hundeshagens und den Erfahrungen mit dem natürlichen Lecithin[4]). In diesem ist bekanntlich der

[1]) F. Hundeshagen, Journ. f. prakt. Chemie **28**, 219—255 (1883).
[2]) Siehe auch: F. Ulzer und J. Batik, C. 1908 I. 997.
[3]) A. Grün und F. Kade, Ber. **45**, 3358 und 3367 (1912).
[4]) Nach S. Fränkel, Biochem. Zeitschr. **21**, 342 (1909) ist die aus Kephalin gewonnene Glyzerinphosphorsäure ebenfalls äusserst wider-

Phosphorsäurerest am Glyzerin so fest gebunden, dass beim Schütteln mit Barytlauge sogar in der Wärme alle anderen Spaltstücke des Lecithins bis auf den Phosphorsäurerest vom Glyzerin abgetrennt werden.

Grün und Kade beschreiben ausserdem noch eine Chloräthyldiglyzidphosphorsäure, an die sie bisher mit geringem Erfolge Trimethylamin zur vollständigen Synthese des Lecithins anzulagern versuchten.

Wie die Beschäftigung mit der Glyzerinphosphorsäure zunächst die Haupttriebkraft durch ihre Auffindung in den natürlichen Produkten fand, so setzte auch eine eingehende Bearbeitung der Phosphorsäureester[1]) mit anderen mehrwertigen Alkoholen erst ein, als in neuester Zeit natürliche Vertreter von ihnen entdeckt wurden.

Nachdem schon früher[2]) in den Nukleinen phosphorhaltige organische Gruppen und Kohlenhydrate aufgefunden worden waren, stellte F. Haiser[3]) 1895 in einem der Bausteine der Nukleinsäure, der Inosinsäure, die Anwesenheit von organisch gebundenem Phosphor fest. 1907 isolierten dann Neuberg und Brahm[4]) zum erstenmale aus ihr eine Zuckerphosphorsäure[5]), die sie als l-Xylosephosphorsäure ansprechen zu müssen glaubten. Durch Levene und Jakobs[6]) wurden später die Resultate Neubergs

---

standsfähig; an derselben Stelle weist Fränkel auch auf die hohe Beständigkeit einer von K. Linnert aus einem Gehirnlipoide durch Hydrolyse erhaltenen, aber nicht weiter erwähnten Glyzerinphosphorsäure hin.

[1]) Der Vollständigkeit halber sei bemerkt, dass bereits M. Berthelot (Ann. de chim. et Phys. **47**, 338) 1854 beim Erhitzen eines Gemenges von Mannit und Phosphorsäure auf 180° eine Phosphormannitsäure in geringer Ausbeute erhalten haben will.

[2]) A. Kossel, C. 1892 I. 139, Ber. **34**, 3215 (1901); M. Siegfried, Ber. **28**, 515 (1895), C. 1896 I. 1107.

[3]) F. Haiser, C. 1895 I 1178.

[4]) C. Neuberg und B. Brahm, Bioch. Ztschr. **5**, 443 (1907). C. Neuberg, Bioch. Zeitschr. **9**, 557 (1908).

[5]) Vergleiche auch: C. Neuberg, Ergebn. d. Phys. **3**, 373 (1904). C. Neuberg und K. Mildner, Berl. klin. Wochenschrift 1904 Nr. 41. P. A. Levene: Americ. Journ. of Phys. **12**, 213 (1904).

[6]) P. A. Levene, W. A. Jakobs, Ber. **41**, 2703 (1908); **42**, 335,

und Brahms dahin berichtigt, dass der Nukleinsäure eine d-Ribosephosphorsäure zugrunde liegt. Das Auftreten von Zuckerphosphorsäure wurde fernerhin von Iwanoff[1]) bei der alkoholischen Gärung des Zuckers ermittelt. Harden und Joung[2]) zeigten dann, dass dabei wahrscheinlich eine Lävulosediphosphorsäure entsteht. Schliesslich gewannen noch M. S. Posternak[3]) sowie C. Winterstein und andere[4]) aus Pflanzen einen Inositphosphorsäureester, den sie Phytin benannten.

Die synthetischen Arbeiten wandten sich zunächst der Darstellung von Phosphorsäureestern des Glykols, Erythrits und der anderen mehrwertigen Alkohole zu, während Zuckerphosphorsäuren erst in der neuesten Zeit synthetisiert wurden.

Portes und Prunier[5]) stellten 1902 eine Phosphormannitsäure durch 7tägiges Erhitzen von 60%iger Phosphorsäure mit Mannit, dessen Lösung $^1/_3$ so stark als die der Phosphorsäure war, auf 120—125° her.

P. Carré[6]) beschrieb 1903 Phosphorsäureester, die er bei 10tägigem Erhitzen einer Lösung von molekularen Mengen Mannit bezw. Erythrit im gleichen Gewichte Wasser mit 62%iger Phosphorsäure erhielt. Hierbei spaltete schon vor Beginn der Veresterung das Molekül Mannit bezw. Erythrit ein Molekül Wasser ab, und erst dieses Anhydrid, Erythran $CH_2 . CHOH . CHOH . CH_2O$ oder Mannitan unterlag

1198, 2102, 2703 (1909); **43**, 3150 (1910); Biochem. Zeitschr. **17**, 120 (1909) vergl. auch: Haiser und Wenzel, Monatshefte der Chem. **29**, 157 (1908); **30**, 147 (1909); sowie P. A. Levene und S. A. Mandel, Ber. **41**, 1905 (1908).

[1]) L. Iwanoff, C. 1907 I 651. Ztschr. f. phys. Chemie **50**, 281 (1907).

[2]) W. Harden und W. Joung, C. 1905 II. 347; 1906 I. 1625; 1907 I. 1682; 1908 II. 1269; 1909 I. 1986.

[3]) M. S. Posternak, C. r. **137**, 439 (1904).

[4]) E. Schulze und E. Winterstein, Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 90 (1896), **40**, 120 (1903) und **58**, 118. E. Winterstein und O. Hiestand, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 496 und C. 1908 I. 866. E. Schulze, C. 1908 I. 1894. A. Contardi C. 1909. I. 1102.

[5]) L. Portes und G. Prunier, C. 1902 I. 1318.

[6]) P. Carré, C. 1903 I. 629 (Mannit), 695 (Erythrit), u. C. 1905 II. 390.

der Veresterung, bei der sich zunächst die Monoester, dann Diester und schliesslich Triester bildeten. Im Vakuum der Quecksilberluftpumpe entstand quantitativ Diester; das Temperaturoptimum betrug 50—60°. In gleicher Weise, jedoch ohne Wasserabspaltung wurden von Carré[1]) nebeneinander die drei Ester des Glykols z. B. Monoester $2\,PO(OH)_2—O\,\overset{HO—CH_2}{\underset{CH_2}{|}}$, H_2O und Diester $HOPO\begin{cases}O—CH_2\\ |\\ O—CH_2\end{cases}$ bei 10stündigem Erhitzen eines äquimolekularen Gemenges von Glykol und Phosphorsäure am Rückflusskühler unter 15 mm Druck gewonnen. Bei grossem Überschusse an Glykol (2 Moleküle) erhöhte sich die Ausbeute an Triester. Der gleiche Forscher[2]) erhielt 1904 durch 80stündiges Erhitzen von Dulcit und Phosphorsäure auf 135° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe Phosphorsäureester des Dulcids (nicht Dulcits), die denen des Mannids analog waren z. B. $2\,PO(OH)_2 . O . C_6H_9O_3$, H_2O; und $OPOH\begin{cases}O\\ |\\ O\end{cases}C_6H_8O_3$.

Polyphosphorsäureester des Mannits, der Querzits und der Glukose stellte A. Contardi[3]) her. So entstand bei 10stündigem Erhitzen von Mannit mit Phosphorsäure im Ölbade auf 120—130° ein Hexaphosphorsäureester des Mannits, aus Querzit und Phosphorsäure ein Pentaphosphorsäureester des Querzits, aus Glukose und Phosphorsäure ein Heptaphosphorsäureester der Glukose. Ferner erhielt Contardi[4]) noch aus Inosit und Phosphorsäure einen Hexaphosphorsäureester des Inosits sowie Inositdiphosphorsäure.

Von den Verfahren zur Herstellung synthetischer Phosphorzucker kommt nur die Methode von Neuberg und Pollak[5]) in Betracht. Neuberg und Pollak versetzten eine Lösung von Rohrzucker in viel Wasser mit Calcium-

[1]) P. Carré, C. 1904 I. 786.
[2]) P. Carré, C. 1904 II. 1536.
[3]) A. Contardi, C. 1910 II. 725.
[4]) A. Contardi, C. 1910 I. 1032.
[5]) C. Neuberg und H. Pollak, Biochem. Zeitschr. **23**, 515 (1910).

oxyd und liessen darauf eine Lösung der nicht ganz äquimolekularen Menge Phosphoroxychlorid in Chloroform einwirken. Durch die Anwendung eines Überschusses an Rohrzucker und Calciumoxyd wird bewirkt, dass es allein zur Bildung eines Monoesters kommt. Sie erhielten das Calciumsalz in Form eines weissen, amorphen, luftbeständigen Pulvers mit zwei Molekülen Kristallwasser.

Spezieller Teil.

Der im vorhergehenden Abschnitte gegebene Überblick über die Methoden zur Darstellung von Phosphorsäureestern zeigt, dass bis jetzt sichere synthetische Wege nur für die Gewinnung von Phosphorsäureestern der einwertigen Alkohole aufgefunden worden sind.

In der letzten Zeit zeigte nun K. Langheld[1]), dass man auf eine bisher unbekannte Weise, nämlich durch Anlagerung der entsprechenden ein- oder mehrwertigen Alkohole an die Ester der Metaphosphorsäure, Mono- und gemischte Diester der Orthophosphorsäure erhalten kann. Es gelang ihm unter anderen auch auf diesem Wege Glyzerin-, Fruktose- und Dioxyacetonphosphorsäure herzustellen.

Bei dieser Reaktion — Anlagerung von Alkoholen an Metaphosphorsäureäthylester — ist die Bildung von gemischten Diestern leicht verständlich. Auffallend dagegen erscheint das Entstehen von Monoestern. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Herrn Dr. Langheld versucht, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären.

Für die Untersuchung, in welcher Weise die Anlagerung von Wasser oder Alkohol an Metaphosphorsäureester erfolgt, kann allein der Verlauf der Anlagerung von Wasser an die Metaphosphorsäure selbst zum Vergleiche herangezogen werden.

Bekanntlich geht die Orthophosphorsäure beim Erhitzen unter Wasserverlust erst in Pyro- und dann in Metaphosphorsäure über. Diese Reaktion ist umkehrbar. In welcher Art die rückläufige Reaktion vor sich geht, ist trotz zahl-

[1]) K. Langheld, Ber. **43**, 1857 (1910), **44**, 2076 (1911).

reicher Untersuchungen noch nicht klargestellt. Während ein Teil der Forschungen Anhaltspunkte für den direkten Übergang[1]) von Metaphosphorsäure in Orthophosphorsäure ergibt, weisen andere Angaben[2]) auf das Entstehen von Pyrophosphorsäure als Zwischenprodukt hin.

Wie vollzieht sich nun die Anlagerung von Wasser oder Alkoholen an die Ester der Metaphosphorsäure?

Betrachten wir zunächst die Anlagerung von Wasser an den Ester. Auch hier bestehen wie bei der Metaphosphorsäure selbst zwei Reaktionsmöglichkeiten. Die nächstliegende Annahme wäre die direkte Bildung von orthophosphorsauren Estern nach der Gleichung

$$\begin{matrix} O \\ \\ O \end{matrix}\!\!\gg\!\!P\text{—}OR + HOH = O{=}P\!\!\begin{matrix} \diagup OR \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix} \quad (R = \text{Alkyl}).$$

Tatsächlich liegen jedoch die Verhältnisse beim Zusammentritt von Metaphosphorsäureester und Wasser viel verwickelter. So liess sich durch Versuche am Metaäthylester feststellen

1. dass in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Langheld[3]) bei Anwesenheit von viel Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zunächst Pyroester gebildet wird.

2. dass dieser Pyroester in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Zeit haltbar ist.

3. dass bei Kochen seiner wässrigen Lösung freie Phosphorsäure, Mono- und Diäthylorthophosphorsäureester abgespalten werden.

4. dass das Auftreten von beträchtlichen Mengen freier Phosphorsäure früher nachweisbar ist, als durch die sekun-

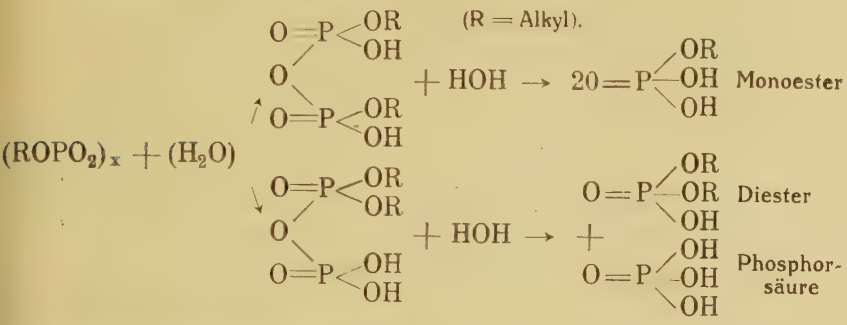
[1]) Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie. Band I Abt. III S. 101 (H. Giran); ebenda S. 190 (Berzelius) und S. 191. Berthelot und André, C. 1897 I. 536.

[2]) J. C. und F. C. Blake, C. 1902 I. 452. H. Giran, C. 1903 II. 1049. Gmelin-Kraut's Handbuch der anorg. Chem. Bd. I. Abt. III S. 194 und 197. G. v. Knorre, Zeitschr. anorg. Chemie: 1892 639. Artur Wiesler, Zeitschr. anorg. Chemie: **28**, 177 (1901).

[3]) K. Langheld, Ber. **44**, 2076 (1911).

däre Spaltung der sehr beständigen Mono- und Diäthylorthophosphate[1]) erklärt werden kann.

Punkt 3 zeigt, dass in einem Teile des Pyroesters zwei Äthylgruppen an einem Phosphoratome haften müssen. Das nötigt zu dem Schlusse, dass zwei isomere Pyroester bei der Aufnahme des ersten Moleküles Wasser entstehen. Diese Annahme führt zu folgenden Gleichungen für die Spaltung:



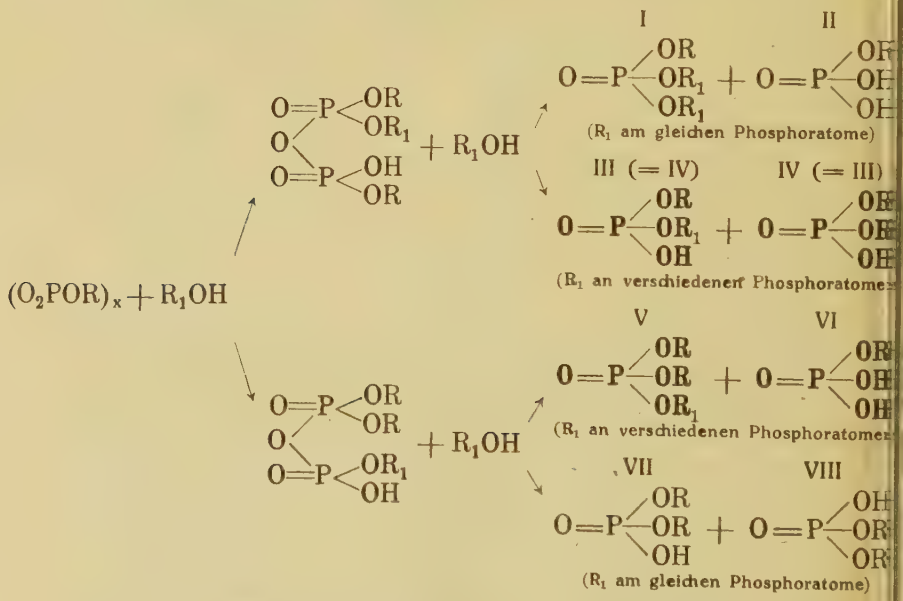
Die Hypothese erklärt sowohl das Entstehen des Pyroesters wie auch das schnelle Auftreten von freier Phosphorsäure. Da die Pyroester aber verhältnismässig beständig sind, so lässt sich die Reaktion nur für den Teil ihres Verlaufes quantitativ verfolgen, in welchem die sekundären Spaltungen von Mono- und Diäthylorthophosphat praktisch nicht besonders ins Gewicht fallen. So lässt sich zeigen, dass nach einstündigem Erwärmen das von der aufgestellten Theorie geforderte monomolekulare Verhältnis zwischen freier Phosphorsäure und Diäthylorthophosphat gewahrt ist, dass ausserdem aber auch noch beträchtliche Mengen von Pyroester vorhanden sind. Eine fast quantitative Spaltung des Pyroesters in Ester der Orthophosphorsäure lässt sich dagegen erreichen, sobald man bei gewöhnlicher Temperatur auf Metaphosphorsäureäthylester wenig Wasser (2 Moleküle) einwirken lässt.

Die beiden isomeren Diäthylpyroester konnten bis jetzt noch nicht getrennt werden. Ein Versuch in ätherischer

[1]) Cavalier, C. 1898 II. 414; Lossen und Köhler, Annalen **262**, 209 (1891).

Lösung liess wohl deutlich erkennen, dass der asymmetrische Pyroester wesentlich leichter spaltbar ist als der symmetrische; eine Trennungsmethode konnte jedoch nicht darauf gegründet werden.

Dass die ausgesprochene Ansicht den wirklichen Reaktionsverlauf wiedergibt, gewinnt durch entsprechende Versuche bei der Anlagerung von Alkoholen bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Unter gleicher Annahme der Zwischenbildung von Pyroestern, die bisher aber noch nicht isoliert werden konnten, ergibt sich hiefür das Schema:



Von diesen sieben verschiedenen Körpern liessen sich jedoch bei Versuchen mit Äthylalkohol, Benzylalkohol und Glyzerin nur die drei fettgedruckten[1]) nachweisen nämlich:

1. Monoester: $O=P\langle^{OR_1}_{OH}{}^{OH}$ (VI.)

[1]) Die manchmal in geringen Mengen erfolgende Bildung von freier Phosphorsäure ergibt sich aus anderen Ursachen. Die freie Phosphorsäure enthält höchstens nur 2—3% des im angewandten Metaester enthaltenen Phosphors.

2. gemischter Diester: $O=P\begin{cases}OR_1\\OR\\OH\end{cases}$ (III und IV.)

3. gemischter Triester: $O=P\begin{cases}OR_1\\OR\\OR\end{cases}$ (V.)

Dagegen ist bisher ein Diester mit gleichen Alkoholradikalen, der sich praktisch am leichtesten nachweisen liesse, nicht erhalten worden. Das gleiche gilt auch von den anderen theoretisch möglichen Produkten.

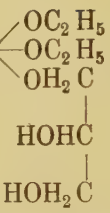
Bei der quantitativen Verfolgung verschiedener Versuche mit Äthylalkohol und Benzylalkohol ergab sich in der Tat, dass die erhaltenen Mengen Monoäthylorthophosphorsäure mit den auf indirektem Wege berechneten Mengen an gebildeten Triestern in dem von der aufgestellten Gleichung geforderten monomolekularen Verhältnis stehen. Die indirekte Methode der Berechnung wurde gewählt, weil eine direkte Abdestillation des Triesters wegen der dabei sich abspielenden Nebenreaktionen[1]) nicht möglich ist.

Die Versuche mit Glyzerin liessen sich wegen der schwierigen Entfernung des überschüssigen Glyzerins nicht in gleicher Weise quantitativ aufarbeiten. Den bei der Anlagerung von Äthylalkohol und Benzylalkohol an Metaphosphorsäureäthylester erhaltenen Resultaten entsprechend, ist jedoch bei der Anlagerung von Glyzerin das Entstehen folgender Körper zu erwarten:

1. Monoester: $O=P\begin{cases}OH\\OH\\OH_2C\end{cases}$ $\begin{matrix}|\\HOHC\\|\\HOH_2C\end{matrix}$ Gewöhnliche Glyzerinphosphorsäure

2. gemischter Diester: $O=P\begin{cases}OH\\OC_2H_5\\OH_2C\end{cases}$ $\begin{matrix}|\\HOHC\\|\\HOH_2C\end{matrix}$ Glyzerinphosphorsäureäthylester

[1]) K. Langheld, Ber. **44**, 2076 (1911).

3. gemischter Triester: 

Glyzerinphosphorsäurediäthylester

Tatsächlich isoliert wurden Glyzerinphosphorsäure und Glyzerinphosphorsäureäthylester. Dagegen war es vorerst noch nicht möglich, den Glyzerinphosphorsäurediäthylester zu fassen.

Nach diesen Versuchen führt die Anlagerung von Wasser und Alkoholen an Metaphosphorsäureäthylester regelmässig über die Pyroester. Auffällig dabei ist, dass sich die bei der Anlagerung von Wasser entstehenden Pyroester gegen die weitere Einwirkung von Wasser stabiler zeigen, als die bei der Anlagerung von Alkoholen entstehenden Pyroester gegen die weitere Einwirkung von Alkohol. Fernerhin ist es eigentümlich, dass nach unseren bisherigen Erfahrungen niemals zwei Radikale des angelagerten Alkoholes an das gleiche Phosphoratom treten. (Siehe Reaktionsgleichung).

Die negativen Resultate bei den früheren Darstellungen der synthetischen Glyzerinphosphorsäure führten zu der Frage, ob nicht durch die Anlagerung von Glyzerin an Metaphosphorsäureäthylester eine in den Eigenschaften ihrer Salze mit der natürlichen Säure identische Glyzerinmonophosphorsäure zu erhalten sei.

Von der Glyzerinmonophosphorsäure stellte ich deshalb das Baryumsalz, das Calciumsalz und das Natriumsalz her. Näher untersucht wurden aber nur das Baryum- und das Calciumsalz.

Das Baryumsalz der Glyzerinmonophosphorsäure wies folgende Eigenschaften auf.

Beim Fällen von sehr verdünnten Lösungen mit dem gleichen Volumen Alkohol schied es sich schleimig, bei langsamen Fällen von konzentrierteren Lösungen in den anfänglichen Versuchen körnig, in den späteren Versuchen zum Teil kristallinisch, zum Teil flockig aus. Der flockige Niederschlag wurde nach mehrtägigem Stehen in der

Lösung ebenfalls grösstenteils kristallinisch. Der kristallinische Niederschlag konnte bei den letzten Versuchen stets wieder erhalten werden. Er besass die Gestalt dünner breiter, sternförmig angeordneter Nadeln oder Blättchen. Das Salz ist ausserdem in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Durch achttägiges Stehen im Vakuumexsikkator liess sich das Kristallwasser vollständig herausnehmen. Die getrocknete Substanz war sehr hygroskopisch und nahm an der Luft rasch ein halbes Molekül Kristallwasser und dann langsamer ein zweites Halbmolekül auf. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes betrug bei 21° 8,36%, bei 22° 8,43%.

Das Calciumsalz wurde wie das Baryumsalz beim Fällen mit Alkohol aus verdünnten Lösungen schleimig, aus konzentrierteren flockig gefällt. Der flockige Niederschlag wurde nach mehrtägigem Stehen in der Lösung teilweise kristallinisch. Beim Erwärmen einer kaltgesättigten Lösung schied sich das Salz in flimmernden Kristallen ab. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure besass es ein Molekül Wasser, nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator oder im Toluolbade war es völlig wasserfrei. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes war äusserst gering; sie betrug bei 22° nur zwischen 0,4 und 0,5%.

Die entsprechenden Eigenschaften der natürlichen und der bis jetzt erhaltenen synthetischen Glyzerinphosphorsäuren finden sich in folgenden Tabellen[1]) übersichtlich aufgeführt.

---

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung der über Glyzerinphosphorsäure und über ihre Salze vorliegenden Literatur (von van Rijn) findet sich (nach einer Notiz im C. 1908 II 849) im Pharmazeutisch Weekblad **45**, 905 etc.

A. Natürliche Glyzerinphosphorsäuren.

Jahr	Autoren	Darstellung	Baryumsalz		Calciumsalz		Optisches Verhalten
			Wassergehalt	Löslichkeit	Wassergehalt	Löslichkeit	
1845	**Gobley**	Hydrolyse von Eigelb					
1876	**Thudichum und Kingzett**	Hydrolyse von Kephalin	1 Molekül oder wasserfrei				
1904	**Willstädter und Lüdecke**	Hydrolyse von Lecithin aus Eidotter	bei 105° $^1/_2$ Mol.	in heissem Wasser wenig, in kaltem Wasser leicht löslich	bei 105° $^3/_4$ Molekül	16^0 2,15% 18^0 2,62% wasserfreies Salz	*l*
1906	**P. Mayer**	mittels Lipase aus Lecithin	$^1/_2$ Mol. (oder wasserfrei?)				*d*
1907	**Tutin und Hann**	Hydrolyse von Lecithin	$^1/_2$ Mol.	17^0 7,2%			inakt
1909	**Fränkel**	Hydrolyse von Kephalin	1 Molekül				*d*
1911	**Carcano**	Einwirkung von Ferment auf racemisches Produkt					*l*
1913	**K. Langheld und F. Oppmann**	Anlagerung von wasserfreiem Glyzerin an Metaphosphorsäureäthylester	bei gewöhnlich. Temp.: 1 Molekül; bei 105°: wasserfrei	bei 21^0 8,36% bei 22^0 8,43%	bei gewöhnlich. Temp.: 1 Molekül; bei 105°: wasserfrei	bei 22^0 0,4 bis 0,5%	inakt

B. Synthetische Glyzerinphosphorsäuren.

Jahr	Autoren	Darstellung	Baryumsalz		Calciumsalz	
			Wassergehalt	Löslichkeit	Wassergehalt	Löslichkeit
1845	**Pelouze**	Aus wasserfreier oder wasserhaltiger Phosphorsäure und Glyzerin			bei 160° wasserfrei	in kaltem Wasser sehr, in heissem Wasser wenig löslich
1894	**Portes und Prunier**	Durch 6tägiges Erhitzen von 60%iger Phosphorsäure mit reinem Glyzerin auf 100—110°			2 Moleküle	6,66% (Temp.?)
1894	**Petit und Polonowsky**	Erhitzen gleicher Mengen von wasserfreier Metaphosphorsäure und vorgewärmten Glyzerin (Ölbad)			1 Molekül	20° 5,5%
1896	**Delage und Grillard**	Erhitzen von $1^1/_2$ Teilen Glyzerin und 1 Teile Phosphor auf anfangs 120°, und dann auf 170—190°			1 Molekül	9,1% (Temp.?)
1896	**O. Mundorff**	aus konz. Phosphorsäure und Glyzerin				
1898	**Adrian und Trillat**	durch 24stündiges Erhitzen von 1 Teile flüssiger Phosphorsäure und 1 Teile Glyzerin auf 130—150°				
1898	**Adrian und Trillat**	aus Handelsprodukt			wasserfrei	25° 4,53%
1899	**Adrian und Trillat**	aus Handelsprodukt			Anhydrid	

Jahr	Autoren	Darstellung	Baryumsalz		Calciumsalz	
			Wassergehalt	Löslichkeit	Wassergehalt	Löslichkeit
1899	**Cavalier und Pouget**					16° 7,9% 36° 4,4% 51° 2,3% 77° 1,3% 86° 1,25% 100° 1,15%
1904	**Willstädter und Lüdecke**	durch 6—8stündiges Erhitzen von konz. Phosphorsäure und wasserfreiem Glyzerin im Vacuum auf 135 bis 140° (Ölbad) unter Vorlage von Schwefelsäure	bei 105° 1 Molekül		Unter 125° $2\frac{1}{4}$ Molekül, über 130° $1\frac{1}{2}$ Molekül	18° 5,54% 22° 4,05%
1905	**Power und Tutin**	nach Carré aus Glyzerin und Phosphorsäure bei 110°	wasserfrei		wasserfrei	16° 4,21% 25° 3,81% 100° 0,91%
1907	**Tutin und Hann**					
	1. α-Säure	aus β-Dichlorhydrin u. $1\frac{1}{2}$ Molekülen kristallisierter Phosphorsäure durch 8stündiges Erhitzen auf 150 bis 155°.	$\frac{1}{2}$ Molekül	17° 3,76%		
	2. β-Säure	aus Di-β-glyzerinphosphorsäure	1 Molekül	17° 2,72%		
	3. synthetische Säure		$\frac{1}{2}$ Molekül	17° 1,81%		
1913	**K. Langheld und F. Oppmann**	Anlagerung von wasserfreiem Glyzerin an Metaphosphorsäureäthylester	bei gewöhnl. Temperatur: 1 Molekül; bei 105° wasserfrei	bei 21° 8,36% bei 22° 8,43%	bei gewöhnl. Temperatur 1 Molekül; bei 105° wasserfrei	bei 22°: 0,4—0,5%

Kurz zusammengefasst zeigen die natürlichen Salze, die früheren synthetisch gewonnenen, und meine Salze folgende Eigenschaften:

	Baryumsalz		Calciumsalz	
	Wassergehalt	Löslichkeit	Wassergehalt	Löslichkeit[1])
Natürliches Salz	0, $^1/_2$, 1 Mol.	bei 17° 7,2%	bei 105° $^3/_4$ Molekül	bei 16° 2,15% bei 18° 2.65%
Synthetisches Salz	0, $^1/_2$, 1 Mol.	bei 17° 3,76% 2,72% 1,81%	0, 1, $1^1/_2$, 2 Moleküle	bei 22° ca. 4,5%
Aus Metaester und Glyzerin gewonnenes Salz	bei gewöhnl. Temperatur 1 Molekül: bei 105° wasserfrei	bei 21° 8,36% bei 22° 8,43%	bei gewöhnl. Temperatur: 1 Molekül; bei 105°: wasserfrei	bei 22°: 0,4—0,5%

Das aus Metaphosphorsäureäthylester und Glyzerin erhaltene Baryumglyzerinphosphat ist demnach das erste synthetische Baryumsalz, dessen Löslichkeit mit der des natürlichen Salzes annähernd übereinstimmt. Ebenso steht die Löslichkeit des aus Metaphosphorsäureäthylester und Glyzerin dargestellten Calciumsalzes der des natürlichen Produktes wesentlich näher als der der verschiedenen früher erhaltenen synthetischen Produkte. Es hält das Minimum der Löslichkeit, was bisher für das natürliche Salz zutraf. Von dem Wassergehalte der beiden Salze lässt sich das gleiche sagen.

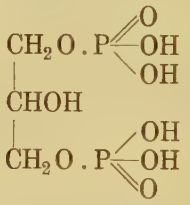
Verschiedene Schlüsse führen nun zu dem Ergebnisse, in der bei Anlagerung von Glyzerin an Metaphosphorsäureäthylester erhaltenen Glyzerinphosphorsäure die asymmetrische racemische α-Säure zu vermuten. Denn Versuche mittels symmetrischen α-Dichlorhydrin oder α-Diacetin in den

[1]) Hiebei ist zu beachten, dass das von Willstädter und Lüdecke untersuchte Calciumsalz nicht wasserfrei war, und dass die Löslichkeitskurve wahrscheinlich wie beim synthetischen Salz (z. B. Willstädter und Lüdecke: bei 18° 5,54%, bei 22° nur 4,05%) einen stark fallenden Verlauf nimmt.

α-Stellungen substituierte symmetrische β-Glyzerinphosphorsäure herzustellen, schlugen fehl; es trat überhaupt keine Anlagerung ein, was auf eine überaus geringe Anlagerungsfähigkeit der β-Gruppe des Glyzerins hindeutet[1]).

Eine weitere Klärung dieser Frage soll in der nächsten Zeit versucht werden.

Verändert man bei der Anlagerung des Glyzerins an den Metaphosphorsäureäthylester die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Substanzen und wendet einen grossen Überschuss von Metaester an, so führt die Reaktion zu einer Glyzerindiphosphorsäure:



Es ist dies der erste synthetisch dargestellte Diphosphorsäureester eines mehrwertigen Alkohols. Sein Baryumsalz zeichnet sich durch besonderes Kristallisationsvermögen aus. Es kristallisiert in grossen dünnen glänzenden Kristallblättchen. Bei gewöhnlicher Temperatur enthält es 12 Moleküle Kristallwasser, die beim Trocknen im Toluolbade bis auf 2 Moleküle entfernt werden. Das im Toluolbade getrocknete Salz nimmt beim Stehen an der Luft wieder 2 Moleküle Wasser auf. Glyzerindiphosphorsaures Baryum existiert also mit 2, mit 4 und mit 12 Moleküle Wasser. Die Löslichkeit des 2 Moleküle Wasser enthaltenden Salzes betrug bei 22° 3,76%.

Das Calciumsalz der Glyzerindiphosphorsäure, ein bei Fällen aus heisser wässrigen Lösung ebenfalls kristallinischer Körper, hielt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator vier Moleküle Wasser, von welchen es im Toluolbade 2 Moleküle verliert. Löslichkeit und Wasseraufnahme des Calciumsalzes wurden noch nicht bestimmt.

[1]) Vgl. auch Tutin und Hann: J. Chem. Soc. (London) **89**. 1752 (1907).

Praktischer Teil.

Darstellung des Metaphosphorsäureäthylesters aus Phosphorpentoxyd und absolutem Äthyläther.

Man erwärmte in einem Wasserbade von 35 bis 45° 100 g Phosphorpentoxyd mit viel überschüssigem über Natrium getrockneten Äther (ca. 250 ccm) zweimal acht Tage während des Tages am Rückflusskühler, dessen Öffnung mit einer frisch gefüllten Chlorcalciumröhre verschlossen war. Nach dem Abgiessen der ätherischen Lösung wurde der entstandene klare etwas gelb gefärbte Syrup in 250 ccm vollständig trockenem Chloroform (Kahlbaum) gelöst und von Verunreinigungen abfiltriert. Hierauf erhitzte man sechs Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bei 60° und dunstete dann im Vakuum bei 25—30° ein. Der Rückstand wurde abermals in 100 ccm Chloroform gelöst, im Scheidetrichter mit 250 ccm absolutem Äther versetzt und bis zum völligen Klarwerden der ätherischen Lösung stehen gelassen. Den sich hierbei ausscheidenden schwerlöslichen, leicht gelblich gefärbten Teil des Esters trennte man von der Lösung und liess ihn im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz stehen. Die Ausbeute betrug ungefähr 60 g. Die ätherische Lösung wurde wiederum im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz eingedunstet und der erhaltene leichter lösliche, dünnflüssigere und fast farblose Teil des Esters (Ausbeute 66 g) ebenfalls im Vakuumexsikkator aufbewahrt.

Die Gesamtausbeuten, sowie das Gewichtsverhältnis der entstandenen Mengen an schwer- und leichtlöslichen Ester wechselten nach Reinheit der verwendeten Ausgangs-

materialien, Dauer und Stärke der Erhitzung, besonders jedoch nach der Quantität des Überschusses an Äther. Wurde Äther in geringem Überschuss angewendet, so ballte sich das Phosphorpentoxyd im Anfange der Reaktion zusammen und zerschmolz im späteren Verlaufe zu einer glashellen, fast festen Masse, die aber im Gegensatz zu Phosphorpentoxyd von Chloroform vollständig gelöst wurde. Es empfiehlt sich überhaupt, den Kolbeninhalt während der ersten Tage der Erwärmung mehrmals fest durchzuschütteln.

Die Ausbeuten betrugen beispielsweise aus 100 g Phosphorpentoxyd und viel Äther:

53 g schwerlöslicher und 76 g leichtlöslicher Ester zusammen 129 g statt berechnet 152 g.

Aus 100 g Phosphorpentoxyd und wenig Äther

69 g schwerlöslicher und 43 g leichtlöslicher Ester zusammen 112 g statt berechnet 152 g.

Zu den in dieser Arbeit aufgeführten quantitativen Versuchen wurde ausschliesslich die schwerlösliche Fraktion des Esters angewendet. Auch der leichtlösliche Ester, der nach den Langheld'schen[1]) Analysen einen geringeren Phosphorgehalt als der schwerlösliche besitzt, lässt sich in gleicher Weise zu den Versuchen heranziehen. Es entstehen dabei zwar die nämlichen Produkte wie bei den Versuchen mit schwerlöslichen Ester; doch ergeben die Mengenverhältnisse der erhaltenen Körper andere, wenn auch stets übereinstimmende Resultate[2]). Eine Erklärung der bei der Reaktion sich abspielenden Vorgänge war bisher noch nicht möglich.

A. Anlagerung von Wasser an Metaphosphorsäureäthylester.

I. Metaphosphorsäureäthylester und Wasser im Überschusse.

a) Bei gewöhnlicher Temperatur.

Lässt man bei gewöhnlicher Temperatur überschüssiges Wasser auf Metaphosphorsäureäthylester einwirken, so

[1]) K. Langheld: Ber. **43**. 1858 (1910).

[2]) Bei Anlagerung von Wasser: 1 Molekül Baryumphosphat auf

erreichen beim Neutralisieren mit Barytlauge die Titrationswerte höchstens den Wert, der für die Bildung von Äthylpyrophosphorsäureester nach der Gleichung

$$(C_2H_5OPO_2)_x + HOH = \begin{matrix} O{=}P{<}^{OC_2H_5}_{OH} \\ O \\ O{=}P{<}^{OH}_{OC_2H_5} \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} O{=}P{<}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \\ O \\ O{=}P{<}^{OH}_{OH} \end{matrix}$$

verlangt wird. Freie Phosphorsäure tritt dabei nur in ganz vereinzelten Fällen auf, z. B. wenn man nicht für eine gute Durchmischung sorgt, wodurch lokale Erwärmungen hervorgerufen werden.

Die Titrationswerte wurden wie in der späteren Arbeit stets auf drittelnormale Barytlauge umgerechnet.

	Verwendeter Ester	Wasser	Dauer der Einwirkung	Barytverbrauch im ganzen	Barytverbrauch auf 1 g Ester berechnet	Barytverbrauch auf 1 g Ester gefunden	Baryumphosphat
	g	ccm		ccm	ccm	ccm	
I.	3,5993	150	36 h	82,6	27,77	25,08	—
II.	4,9588	500	36 h	118,5	27,77	23,9	—
III.	5,0377	500	72 h	126,3	27,77	25,06	—

b) In der Wärme.

Erhitzt man überschüssiges Wasser mit Metaphosphorsäureäthylester, so zeigen, wie an zwei Versuchsreihen festgestellt wurde, die Titrationswerte bei gleicher Dauer und Stärke der Erwärmung ziemlich gute Übereinstimmung:

I. 4,96 g Ester standen mit 500 ccm Wasser 36 Stunden,
II. 5,04 g Ester standen mit 500 ccm Wasser 72 Stunden.
Je 100 ccm dieser Lösung verbrauchten:

	I		II	
	ccm	auf 1 g Ester umgerechnet ccm	ccm	auf 1 g Ester umgerechnet ccm
a) 5 Minuten erwärmt:	25,8	26,01	21,4	26,44
b) 10 „ „	30 [1]	30,25	22,3	27,6
c) 30 „ „	36,9 [1]	37,2	27	33,5
d) 60 „ „	42,9 [1]	43,25	32,6	40,45

Ein grösserer Versuch wurde vollständig aufgearbeitet.

3 Moleküle Diäthylphosphat; bei Anlagerung von Alkoholen: 1 Molekül Monoester auf 2 Moleküle Triester.

[1]) Stärker erhitzt!

3,9044 g Ester verbrauchten nach 36 stündigem Stehen mit 150 ccm Wasser und einstündigem Erwärmen am Rückflusskühler 165,3 ccm Barytlösung oder 42,35 ccm auf 1 g des angewandten Metaesters.

Die Aufarbeitung wurde in folgender Weise durchgeführt:

Den beim Titrieren ausgeschiedenen Niederschlag von Baryumphosphat liess man absitzen, saugte ihn ab, wusch und trocknete ihn. Das Filtrat versetzte man mit dem gleichen Volumen gewöhnlichen Alkohols und impfte mit einigen Kristallen Baryummonoäthylphosphat an. Nach dem Absitzen wurde diese vollständig kristallinische I. Fraktion auf einem quantitativen Filter abfiltriert, mit 50%igem Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Filtrat und Waschflüssigkeit dunstete man dann in einem tarierten Kolben im Vakuum bei 40° ein und zog den Rückstand mit möglichst wenig 50%igem Alkohol gut aus. Der hierbei ungelöst gebliebene Teil (Frakt. II) wurde ebenfalls auf einem quantitativen Filter abfiltriert, und das Filtrat nochmals im Vakuum (Kolben tariert) eingedunstet (Fraktion III).

Die erhaltenen Gewichtsmengen betrugen:

1,54 g Baryumphosphat.

I. Fraktion: mit 50%igem Alkohol gefällt: 4,34 g.

II. Fraktion: in 50%igem Alkohol unlöslich: 1,07 g.

III. Fraktion: Rückstand beim Eindunsten: 1,43 g.

Fraktion I:

Baryumbestimmung des Produktes:

0,1552 g Substanz gaben 0,1153 g $BaSO_4$ oder 43,72%.

Zur näheren Untersuchung löste man das Rohprodukt im Verhältnis von 1 g Substanz zu ungefähr 50—60 ccm Wasser und filtrierte von den Spuren ungelöster Substanz ab. Das Filtrat wurde mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols gefällt, nach dem Absitzen abgesaugt, mit 50%igem Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Filtrat und Waschwasser, die den leichter löslichen Körper enthielten, wurden im Vakuum eingedunstet und wie Fraktion II weiter behandelt.

Baryumbestimmung:

a) des schwerer löslichen Körpers.

0,1501 g Substanz gaben 0,1287 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_5O_4PBa$ (wasserfrei)[1]).	Gefunden.
52,56% Ba	50,46% Ba

b) des leichter löslichen Körpers:

0,1988 g Substanz gaben 0,1275 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_{10}O_7P_2Ba$:	Gefunden:
37,2% Ba	37,55% Ba

Fraktion I bestand also aus Baryummonoäthylorthophosphat und Baryumdiäthylpyrophosphat.

Fraktion II.

Baryumbestimmung des Rohproduktes:

0,1531 g Substanz gaben 0,0993 g $BaSO_4$ = 38,19% Ba.

Zur Reinigung löste man im Verhältnisse von 1 g Substanz zu etwa 5—10 ccm Wasser und filtrierte vom Ungelösten ab. Das Filtrat wurde mit viel Alkohol gefällt, abgesaugt, mit 96%igem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Baryumbestimmung:

0,2412 g Substanz gaben 0,1532 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_{10}O_7P_2Ba$:	Gefunden:
37,2% Ba	37,38% Ba

Fraktion II war demnach fast reines Baryumdiäthylpyrophosphat vermengt mit etwas Baryummonoäthylorthophosphat.

Fraktion III.

Baryumbestimmung des Rohproduktes:

0,1545 g Substanz gaben 0,0808 g $BaSO_4$ = 30,77% Ba.

Zur Reinigung wurde im Verhältnisse von 1 g Substanz zu 3 bis höchstens 5 ccm Wasser auf dem Wasserbade gelöst und nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltriert. Das Filtrat versetzte man mit der gut zehnfachen

[1]) Auch Lossen und Köhler: Annalen **262**, 210 (1891) kennen ein wasserfreies Bariummonoäthylphosphat.

Menge 96% igen Alkohols, saugte ab, wusch mit 96% igem Alkohol nach und trocknete den Niederschlag im Vakuumexsikkator. Durch die Umkristallisation wurde der Baryumgehalt des Produktes nicht verändert.

Baryumbestimmung:

0,2000 g Substanz gaben 0,1048 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_{10}O_4Pba$:	Gefunden:
30,99%	30,84%

Die III. Reaktion besteht demnach aus reinem Baryumdiäthylorthophosphat.

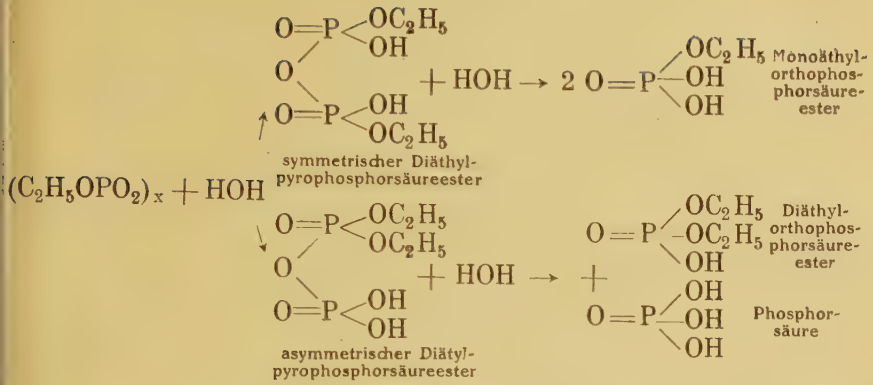
Aus den Analysen der Rohprodukte lassen sich als vorhandene Mengen berechnen:

	Baryummonoäthylorthophosphat	Baryumdiäthylpyrophosphat
In Fraktion I	1,84 g	2,5 g
In Fraktion II	0,08 g	0,99 g

Daraus ergibt sich folgende Übersicht:

	Gewichtsmengen	Berechneter Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	1,54 g	39,59 ccm	0,20 g
Baryummonoäthylorthophosphat	1,92 g	44,08 ccm	0,22 g
Baryumdiäthylpyrophosphat	3,49 g	56,67 ccm	0,58 g
Bariumdiäthylorthophosphat	1,43 g	19,35 ccm	0,20 g
Zusammen:		159,69 ccm	1,20 g
Tatsächlich angewendet:		165,3 ccm	1,14 g

Der aus den berechneten Gewichtsmengen gefolgerte Barytverbrauch stimmt also, soweit es die Versuchsanordnung zulässt, mit dem tatsächlichen Verbrauche überein. Es sind also bei der Aufarbeitung keine wesentlichen Verluste zu verzeichnen gewesen. Weiterhin steht, wie der Phosphorgehalt zeigt, die gebildete Phosphorsäure zur Diäthylphosphorsäure im monomolekularen Verhältnisse und entspricht daher der von mir aufgestellten Theorie:



Ausserdem folgt aus dem Versuche die hohe Beständigkeit der Pyroester.

II. Metaphosphorsäureäthylester und zwei Moleküle Wasser.

Lässt man auf Metaphosphorsäureäthylester bei gewöhnlicher Temperatur nur 2 Moleküle Wasser einwirken, so erfolgt wahrscheinlich infolge der hohen Säurekonzentration im Gegensatze zu der Spaltung des Esters bei Gegenwart von viel Wasser die Aufnahme eines ganzen Moleküles Wasser (auf ein Phosphoratom) unter Weiterspaltung des als Zwischenprodukt entstandenen Pyrophosphorsäureesters.

3,7403 g Metaphosphorsäureäthylester standen mit 1,3 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht ganz 7 Tage und wurden nach dem Anfüllen mit 250 ccm Wasser titriert. Der Barytverbrauch betrug 161,9 ccm oder 43,29 ccm auf 1 g des angewandten Esters. Ein halbes Molekül Wasser würde 27,77 ccm erfordern. Es muss also eine weitgehende Wasseraufnahme erfolgt sein.

Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 2,45 g Baryumphosphat.

I. Fraktion: 3,3 g.

II. Fraktion: 0,85 g.

III. Fraktion: 1,0 g.

Analysen der Rohprodukte:

1. Baryumphosphat:

0,4887 g Substanz verloren beim Glühen 0,0434 g Wasser und gaben dann 0,4827 g $BaSO_4$.

Berechnet für $Ba_2P_2O_7$:	Gefunden:
61,2% Ba	62,9% Ba.

I. Fraktion:

0,3232 g Substanz gaben 0,2659 g $BaSO_4$ oder 48,4% Ba.

II. Fraktion:

0,2138 g Substanz gaben 0,1454 g $BaSO_4$ oder 40% Ba.

III. Fraktion:

0,2214 g Substanz gaben 0,1140 g $BaSO_4$ oder 30,3% Ba.

Umkristallisiert wurde nur Fraktion I. Dabei ergaben ca. 3 g Rohprodukt 2,5 g Monoäthylorthophosphat.

Baryumbestimmung:

0,2173 g Substanz gaben 0,1913 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_5O_4PBa$:	Gefunden:
52,56% Ba	51,8% Ba.

Versucht man aus den erhaltenen Analysenresultaten die Gewichtsmengen der entstandenen Körper unter der Annahme zu berechnen, dass noch unverändertes Baryumdiäthylpyrophosphat vorhanden sei, so zeigt sich, dass das Gesamtgewicht an berechnetem Bariummonoäthylorthophosphat (2,56 g) höchstens den Wert des beim Umkristallisieren von Fraktion I tatsächlich gewonnenem Monoäthylphosphats (aus 3,0 g angewandtem Rohprodukt: 2,5 g) erreicht. Es kann deshalb fast nur Baryummono- und -diäthylorthophosphat vorhanden sein. Eine dementsprechende Berechnung lässt folgende Gewichtsmengen finden:

	Baryummono-	-diäthylorthophosphat
In Fraktion I	2,663 g	0,637 g
In Fraktion II	0,355 g	0,495 g

Daraus ergibt sich:

	Gewichtsmengen	Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	2,45 g	63 ccm	0,33 g
Baryummonoäthylorthophosphat	3,014 g	69,34 ccm	0,35 g
Baryumdiäthylorthophosphat	2,132 g	28,86 ccm	0,28 g
		161,20 ccm	0,96 g
	statt	161,9 ccm	1,07 g

Es stehen demnach auch bei diesem Versuche Baryumphosphat und Baryumdiäthylorthophosphat annähernd in dem von der aufgestellten Theorie geforderten monomolekularem Verhältnisse. Bei der Anlagerung von 2 Molekülen Wasser an zwei Moleküle Metaester werden 4 Wasserstoffatome in den sauren Zustand übergeführt. Von diesen sind durch Titration bei Gegenwart von Phenolphtalein, da die freie Phosphorsäure nur zweibasisch reagiert, nicht alle nachweisbar. Berechnet man aus dem gefundenen Baryumphosphate den nicht nachweisbarenTeil, so findet man in unserem Falle 31,5 ccm, während eine tatsächliche Differenz von 29,9 ccm besteht. Auch das nötigt zu dem Schlusse, dass unter den gegebenen Bedingungen die Aufspaltung des Metaphosphorsäureäthylesters bei Gegenwart von wenig Wasser ausschliesslich unter Bildung der Orthophosphorsäurederivate vor sich geht.

III. Metaphosphorsäureäthylester und ein halbes Molekül Wasser in ätherischer Lösung.

Da alle Versuche, die Baryumsalze der beiden isomeren Pyroester zu trennen, negativ verliefen, wurde versucht, durch Schütteln von Metaphosphorsäureäthylester mit absolutem Äther, dem nicht ganz ein Molekül Wasser auf 2 Moleküle Ester zugefügt waren, eine partielle Wasseraufnahme herbeizuführen.

In eine Flasche von 200 ccm mit eingeschliffenem Stopfen wurden 100 ccm absoluter, über Natrium getrockneter Äther, dann 0,45 g Wasser und hierauf 5,67 g Metaphosphorsäureester gegeben, auf der Schüttelmaschine 4 Tage gut durchgeschüttelt und 8 Tage stehen gelassen.

Die ätherische Lösung trennte man durch sorgfältiges Abgiessen vom syrupartigen Rückstande und dunstete im

Vakuum ein. Das erhaltene Reaktionsprodukt (2,42 g) wurde in Wasser gelöst, eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und nach dem Erkalten titriert.

Der Verbrauch an Barytlauge betrug 84,7 ccm oder ungefähr 38 ccm auf 1 g des Ausgangsmaterials, wenn man das Reaktionsprodukt als Pyroester, entstanden nach der Formel: $2\ O_2POC_2H_5 + H_2O = O_3P_2(OH)_2(OC_2H_5)_2$ ansieht.

Beim Aufarbeiten wurden erhalten:
0,52 g Baryumphosphat.

I. Fraktion: 1,97 g
II. Fraktion: 0,61 g
III. Fraktion: 1,39 g

Die Analysenresultate ergaben in Übereinstimmung mit Versuch Ib, dass die gewonnenen Rohprodukte teilweise fast rein waren.

I. Fraktion: 0,1790 g Substanz gaben 0,1473 g $BaSO_4$
II. Fraktion: 0,2021 g Substanz gaben 0,1290 g $BaSO_4$
III. Fraktion: 0,2101 g Substanz gaben 0,1094 g $BaSO_4$

Berechnet ist

	für $C_2H_5O_4PBa$	für $C_4H_{10}O_7P_2Ba$	für $C_4H_{10}O_4Pba$
	52,56% Ba	37,2% Ba	30,99% Ba
Gefund. wurde	48,42% Ba	37,56% Ba	30,65% Ba

Durch indirekte Berechnung findet man, dass vorhanden waren:

	Baryum-monoäthylorthophosphat	Baryum-diäthylpyrophosphat
in der I. Fraktion:	1,44 g	0,53 g
in der II. Fraktion:	0,02 g	0,59 g

Daraus ergibt sich folgende Tabelle:

	Gewicht	Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	0,52 g	13,37 ccm	0,07 g
Baryummonoäthylorthophosphat	1,46 g	33,52 ccm	0,17 g
Baryumdiäthylpyrophosphat	1,12 g	18,61 ccm	0,19 g
Baryumdiäthylorthophosphat	1,39 g	18,81 ccm	0,19 g
Zusammen:		84,31 ccm	0,62 g
Tatsächlich angewendet:		84,7 ccm	

Der in Äther unlösliche Teil wurde mit 100 ccm Wasser aus der Flasche gespült, ebenfalls eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt und nach dem Erkalten neutralisiert. Der Verbrauch an Barytlauge bezifferte sich für die Gesamtmenge des ätherunlöslichen Teiles auf 138,2 ccm.

Die Aufarbeitung ergab:

1,91 g Baryumphosphat.

I. Fraktion: 3,74 g
II. Fraktion: 1,16 g
III. Fraktion: 0,99 g

Baryumbestimmungen der Rohprodukte:

I. Frakt.: 0,1819 g Subst. gaben 0,1123 g $BaSO_4$ = 36,43 % Ba
II. Frakt.: 0,2317 g Subst. gaben 0,1451 g $BaSO_4$ = 36,85 „ Ba
III. Frakt.: 0,2230 g Subst. gaben 0,1158 g $BaSO_4$ = 30,56 „ Ba

Unter den aus dem ätherunlöslichen Teile entstehenden Produkten befindet sich also kein oder nur wenig Monoäthylorthophosphat.

Durch Berechnung wurden folgende Gewichtsmengen ermittelt:

	Baryumdiäthylpyrophosphat	Baryumdiäthylorthophosphat
In Fraktion I	3,29 g	0,45 g
In Fraktion II	1,09 g	0,07 g

Daraus ergibt sich:

	Gewichtsmenge	Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	1,91 g	49,1 ccm	0,25 g
Baryummonoäthylorthophosphat	—	—	—
Baryumdiäthylpyrophosphat	4,38 g	71,12 ccm	0,74 g
Baryumdiäthylorthophosphat	1,51 g	20,29 ccm	0,22 g
Zusammen:		140,51 ccm	1,21 g
Tatsächlich gebraucht:		138,2 ccm	

Der Vergleich der Spaltprodukte des ätherlöslichen und des ätherunlöslichen Teiles zeigt als auffälligste Tatsache, dass der symmetrische Diäthylpyrophosphorsäureester im Gegensatze zum asymmetrischen Pyroester gegenüber Äther eine wesentlich höhere Löslichkeit besitzen muss; denn nur im ätherlöslichen Teile konnte Monoäthylorthophosphat nachgewiesen werden. Leider ist aber, wie

auch ersichtlich ist, der Unterschied in der Löslichkeit nicht so gross, dass eine angenähert quantitative Trennung darauf gegründet werden könnte.

Addiert man die in beiden Fällen erhaltenen Spaltprodukte, so findet sich, dass der Versuch ganz analog den Versuchen über Spaltung des Esters bei Gegenwart von viel Wasser verläuft.

Als insgesamt erhalten wurden nämlich berechnet:

	Gewichtsmenge	Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	2,43 g	62,47 ccm	0,32 g
Baryummonoäthylorthophosphat	1,46 g	33,52 ccm	0,17 g
Baryumdiäthylpyrophosphat	5,50 g	89,73 ccm	0,93 g
Baryumdiäthylorthophosphat	2,90 g	39,10 ccm	0,41 g
Zusammen:		224,82 ccm	1,83 g
Tatsächlicher Verbrauch:		222,9 ccm	1,63 g

B. Anlagerung von Alkoholen an Metaphosphorsäureäthylester.

I. Einwirkung von Äthylalkohol.

I. 11,0580 g Ester (1 Mol.) standen mit 9,5 g (2 Mol.) absolutem Äthylalkohol unter Luftabschluss 20 Tage. Das in 100 ccm Wasser gelöste Reaktionsprodukt verbrauchte zur Neutralisation 302,2 ccm Barytlauge oder 27,33 ccm auf 1 g des angewandten Esters (berechnet 27,77 ccm).

II. 3,4433 g Ester (1 Mol.) verbrauchten nach 8tägigem Stehen mit 3 g absolutem Alkohol (2 Mol.) unter Luftabschluss 98,8 ccm Barytlauge oder 28,7 ccm statt 27,77 ccm auf 1 g des Ausgangsmaterials.

Versuch II wurde aufgearbeitet:

Nach Abfiltrieren des Baryumphosphats fällte man mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols, saugte nach 12stündigem Stehen ab, wusch mit 50%igem Alkohol und trocknete im Vakuumexsikkator. Das Filtrat dieser ersten Fraktion wurde mit der Waschflüssigkeit zusammen im Vakuum (Kolben tariert) eingedunstet und der erhaltene Rückstand mehrmals mit Äther gut ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde eingedunstet. Der ätherunlösliche Teil wurde, wie Seite 60 beschrieben, weiter behandelt.

Das Ausziehen mit 50 %igem Alkohol und Eindunsten der alkoholischen Lösung erfolgte hier jedoch zweimal.

Erhalten wurden:

Baryumphosphat: 0,21 g (entsprechend 2,9 % des angewandten Phosphors).

Fraktion I: 2,36 g
Fraktion II: 0,68 g
Fraktion III: 0,3 g
Fraktion IV: 2,91 g

Fraktion I, II und III wurden vereinigt.

Der Rückstand des Ätherauszuges: 0,06 g bestand wahrscheinlich aus Triäthylorthophosphorsäureester. Die Hauptmenge verflüchtigt sich beim Eindunsten mit den Wasserdämpfen.

Baryumbestimmungen der Rohprodukte:

Fraktion I—III: 0,1512 g Substanz gaben 0,0960 g $BaSO_4$ oder 37,36 % Ba
Fraktion IV: 0,1495 g Substanz gaben 0,0757 g $BaSO_4$ oder 30,8 % Ba.

Zur Reinigung wurden Fraktion I—III als Monoester gemeinsam wie auf Seite 60 angegeben umkristallisiert.

Baryumbestimmung:

0,1543 g Substanz gaben 0,1360 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_2H_5O_4PBa$: 52,56 % Ba
Gefunden: 51,89 % Ba

Fraktion IV veränderte beim Umkristallisieren (als Baryumdiäthylorthophosphat) seinen Baryumgehalt nicht.

Baryumbestimmung:

0,2025 g Substanz gaben 0,1068 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_4H_{10}O_4Pba$: 30,99 % Ba
Gefunden 31,3 % Ba

Daraus liess sich berechnen, dass in Fraktion I, II und III vorhanden waren:

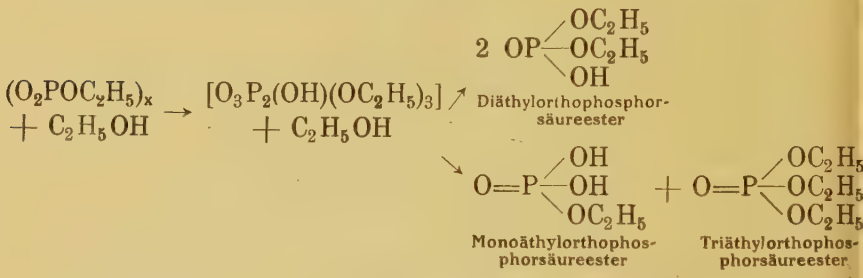
0,98 g Baryummonoäthylorthophosphat und 2,35 g Baryumdiäthylorthophosphat.

Demnach ergibt sich folgende Tabelle:

	Gewichtsmengen	Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	0,21 g	5,4 ccm	0,028 g
Baryummonoäthylorthophosphat	0,98 g	22,5 ccm	0,116 g
Baryumdiäthylorthophosphat	5,26 g	71,18 ccm	0,736 g
Im ganzen also:		99,08 ccm	0,880 g
Tatsächlich angewendet:		98,8 ccm	0,988 g

Es gingen daher 0,108 g Phosphor verloren, die nur zur Bildung von Triäthylester verbraucht werden konnten. Die ihnen entsprechende Menge Triester (0,638 g) ist äquimolekular mit 0,962 g Monoäthylester, während tatsächlich 0,98 g erhalten wurden.

Aus dem für Mono- und Triäthylester errechneten Gewichtsmengen geht ohne weiteres hervor, dass die Reaktion der aufgestellten Hypothese folgt.



Eine direkte Abdestillation des Triesters ist wegen der dabei sich abspielenden Nebenreaktionen[1]) nicht möglich. Deshalb wurde die indirekte Methode gewählt. Der Triester selbst wurde durch Ausschütteln mit niedrigsiedendem Ligroin in einem grösseren Versuche isoliert. Er sott unter 12 mm Druck bei 110°.

II. Einwirkung von Benzylalkohol.

1,9226 g (1 Mol.) Ester standen mit 3,97 g (2 Mol.) Benzylalkohol unter häufigem Umrühren 8 Tage bei Luftabschluss. Hierauf wurde mit 100 ccm Wasser übergespült und mit Barytlauge neutralisiert. Das Reaktionsprodukt verbrauchte 58,5 ccm Lauge oder 30,42 ccm auf 1 g des angewandten Esters (berechnet 27,77 ccm).

Die Aufarbeitung wurde folgendermassen durchgeführt:

Man ätherte gut aus, filtrierte Ätherauszug und wässrige Lösung von den geringen Mengen Baryumphosphat ab und fällte das Filtrat der wässrigen Lösung mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols. Der Niederschlag (Fraktion I) wurde nach dem Absitzen abgesaugt, mit

[1]) K. Langheld, Ber. **44**, 2076 (1911).

50%igem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Aus dem bei Eindunsten des Filtrats im Vakuum erhaltenen Rückstande entfernte man durch nochmaliges Ausziehen mit Äther die letzten Reste von öligen Verunreinigungen. Durch Behandeln mit 50%igem Alkohol liess sich die II. Fraktion als Rückstand, der abfiltriert, gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde, gewinnen. Der alkoholische Auszug hinterliess im Vakuum eingedunstet, die III. Fraktion.

Erhalten wurden hierbei:

Baryumphosphat 0,14 g oder 3,3% des angewandten Metaesters.

I. Fraktion:	1,1 g
II. Fraktion:	0,72 g
III. Fraktion:	2,2 g

Die in den ätherischen Auszügen enthaltenen öligen Produkte wurden wegen ihrer geringen Bedeutung für den Reaktionsverlauf nicht näher untersucht.

I. Fraktion:

Baryumbestimmung des Rohkörpers:

0,1987 g Substanz gaben 0,1134 g $BaSO_4$ oder 33,58% Ba.

II. Fraktion:

Baryumbestimmung:

0,2004 g Substanz gaben 0,1149 g $BaSO_4$ oder 33,74% Ba.

Fraktion I und II wurden gemeinsam weiter untersucht.

Zur Reinigung wurde im Verhältnisse von 1 g Substanz zu 50 ccm Wasser gelöst und nach Abfiltrieren mit demselben Volumen Alkohol gefällt, mit 50%igem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Baryumbestimmung:

0,1941 g Substanz gaben 0,1226 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_7H_7O_4PBa + 2\,H_2O$:	Gefunden:
38,23% Ba	37,2% Ba

III. Fraktion:

Baryumbestimmung:

0,1978 g Substanz gaben 0,0897 g $BaSO_4$ oder 26,7% Ba.

Das Rohprodukt wurde zur Umkristallisation in möglichst wenig Wasser gelöst, abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade soweit eingedunstet, dass sie beim Erkalten zu einer festen Kristallmasse erstarrte. Diese zerrieb man mit viel Äther, nutschte ab und wusch gut mit Äther aus. Dabei entstanden drei Teile: geringe Mengen wässriger Lösung, die beim Eindunsten einen festen Körper hinterliessen; der ätherische Auszug, enthaltend nicht wägbare Quantitäten einer öligen Substanz und schliesslich in Form eines festen Rückstandes das Baryumbenzyläthylphosphat.

Baryumbestimmung:

0,2045 g Substanz gaben 0,0832 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_9H_{12}O_4Pba$:	Gefunden:
24,21 % Ba	23,94 %

Aus den Analysen der Rohprodukte lassen sich als vorhanden berechnen:

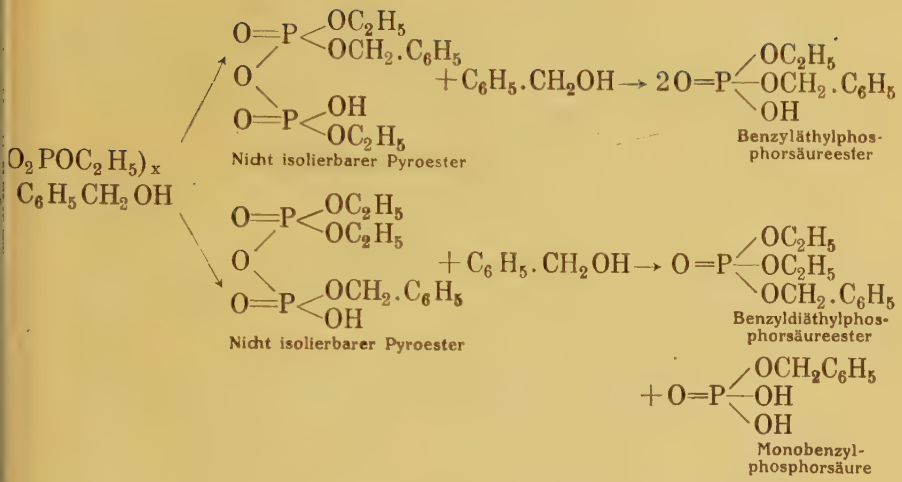
	Baryum-monobenzylphosphat	Baryum-äthylbenzylphosphat
In der I. Fraktion:	0,735 g	0,375 g
In der II. Fraktion:	0,49 g	0,23 g
In der III. Fraktion:	0,39 g	1,83 g

Demnach ergibt sich folgende Tabelle:

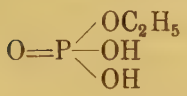
	Gewichtsmengen	Barytverbrauch	Phosphorgehalt
Baryumphosphat	0,14 g	3,6 ccm	0,019 g
Baryummonobenzylphosphat	1,615 g	27,01 ccm	0,139 g
Baryumbenzyläthylphosphat	2,435 g	25,8 ccm	0,266 g
Zusammen:		56,42 ccm	0,424 g
Tatsächlich angewendet:		56,8 ccm	0,552 g

Die fehlenden 0,128 g Phosphor entsprechen 1,001 g Benzyldiäthylester, die ihrerseits wieder 1,484 g Monobenzylphosphat äquimolekular sind, während 1,614 g tatsächlich erhalten wurden.

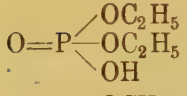
Der Versuch zeigt also deutlich, dass die Reaktion wiederum nach dem Schema verläuft:



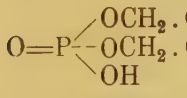
Die anderen theoretisch möglichen Körper:



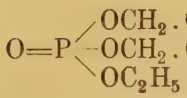
Monoäthylphosphorsäure



Diäthylphosphorsäure



Dibenzylphosphorsäure (19,9% Ba)



Dibenzyläthylphosphorsäureester

können gemäss der Übereinstimmung des berechneten Barytverbrauches und Phosphorgehaltes mit den tatsächlich verwendeten Mengen nicht oder nur in äusserst geringen Quantitäten entstanden sein. Da trotz aller Bemühungen in keinem Falle ein Baryumgehalt von weniger als 25% erhalten werden konnte, scheint vor allem die Bildung von Dibenzylphosphorsäure (19,9% Ba) ausgeschlossen zu sein.

Interessant ist fernerhin, dass bei diesem Versuche, wie aus den einerseits für Mono- und Triester und andererseits für Diester berechneten Gewichtsmengen hervorgeht,

asymmetrischer und symmetrischer Pyroester im molekularen Verhältnisse entstanden sein mussten. Diese Erscheinung steht vielleicht im Zusammenhange mit der Bimolekularität des Phosporpentoxyds.

III. Einwirkung von Glyzerin.

I. 4,6289 g (1 Mol.) Ester standen mit 8 g (2 Mol.) Glyzerin 20 Tage und wurden dann in 150 ccm Wasser gelöst. Sie verbrauchten zur Neutralisation 128,7 ccm Barytlauge oder 27,8 ccm auf 1 g verwendeten Ester (berechnet 27,77 ccm).

II. 2,0225 g (1 Mol.) Ester verbrauchten nach 11 tägigem Stehen mit 5 g (3 Mol.) Glyzerin 63,09 ccm Barytlösung oder 31,2 ccm auf 1 g Ester.

III. 1,9255 g (1 Mol.) Ester brauchten nach 11 tägigem Stehen mit 5 g (3 Mol.) Glyzerin 63,3 ccm Barythydratlösung oder 31,4 ccm auf 1 g Ester.

IV. 4,6581 g (1 Mol.) Ester standen mit 11 g ($2^1/_2$ Mol.) Glyzerin 11 Tage und verbrauchten 137,4 ccm Barytlauge oder 29,5 ccm auf 1 g Ester.

Versuch IV wurde, soweit es möglich war, aufgearbeitet:

Nach Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Baryumphosphat fällte man die wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols. Nach 4 tägigem Stehen war der Niederschlag (Fraktion I) vollständig kristallinisch. Er wurde abgesaugt, mit 50%igem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Filtrat, aus dem nach weiterem 4 wöchentlichen Stehen nochmals 0,6 g (Fraktion II) ausgefallen waren, dunstete man zusammen mit den Waschflüssigkeiten im Vakuum ein, zog den erhaltenen Rückstand mit 50 ccm 50%igen Alkohols aus und filtrierte vom ausgeschiedenen Niederschlage (Frakt. III) ab. Dieser Körper wurde gut ausgewaschen, sorgfältig zwischen Filtrierpapier von noch anhaftendem Glyzerin befreit und dann im Vakuumexsikkator getrocknet. Der Versuch, das eingedunstete Filtrat dieser III. Fraktion durch Behandeln mit Aceton und Ligroin weiter aufzuarbeiten, gelang nicht.

Es ist deshalb nicht, wie bei der Anlagerung von Wasser, Äthyl- und Benzylalkohol, möglich, durch indirekte Berechnung den Beweis für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes zu erbringen.

Erhaltene Gewichtsmengen:

0,38 g Baryumphosphat.
I. Fraktion: 3,11 g.
II. Fraktion: 0,6 g.
III. Fraktion: 0,98 g.

Baryumbestimmung der Rohprodukte.

I. Frakt.: 0,1985 g Subst. gaben 0,1459 g $BaSO_4$ od. 43,25% Ba
II. „ 0,2004 „ „ „ 0,1473 „ „ „ 43,25 „ „
III. „ 0,1524 „ „ „ 0,0914 „ „ „ 35,29 „ „

Reinigung der Rohprodukte:

Die I. und II. Fraktion wurden gemeinsam umkristallisiert.

Man löste in der nicht ganz zur Lösung genügenden Menge Wasser, filtrierte vom Ungelösten ab und versetzte unter fortgesetztem Schütteln langsam solange mit 96%igem Alkohol, bis eine dauernde Trübung entstand. Dazu erwies sich nicht ganz $^1/_3$ Volumen Alkohol nötig. Aus der über Nacht im Eisschranke gestandenen Lösung war das monoglyzerinphosphorsaure Baryum in dünnen, breiten, strahlenförmig angeordneten Kristallblättchen ausgefallen. Es wurde abfiltriert, mit etwa 30%igem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Baryumbestimmung:

0,2138 g Substanz gaben 0,1612 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_7O_6PBa$:	Gefunden:
44,69% Ba	44,37% Ba.

Die III. Fraktion wurde zur weiteren Untersuchung im Verhältnis von 1 g Substanz zu 10 ccm Wasser gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, und mit dem 10fachen Volumen 96%igen Alkohols versetzt. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke wurde der allmählich ausgefallene Nieder-

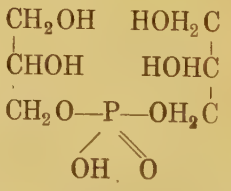
schlag abgesaugt, mit 96%igem Alkohol gewaschen, erst zwischen Filtrierpapier und dann im Vakuumexsikkator getrocknet.

Baryumbestimmung:

0,2110 g Substanz gaben 0,0932 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_5H_{12}O_6$ Pba:	Gefunden:
25,66% Ba	25,99% Ba.

Konnte man also auch den Versuch nicht in ähnlicher Weise wie beim Äthyl- oder Benzylalkohol ungefähr quantitativ durchführen, so lässt doch das Entstehen dieser beiden Körper einen ziemlich sicheren Schluss auf den analogen Reaktionsverlauf zu. Vor allem ergeben sich hier ebenso wenig wie bei dem mit Benzylalkohol angestellten Versuche aus den Analysenresultaten irgendwelche Anhaltspunkte für das Entstehen eines ungemischten Diglyzerinesters,



dessen Baryumsalz nur einen Gehalt von 21,65% Ba erfordern würde.

Die Anlagerung von Glyzerin an Metaphosphorsäureäthylester bildet daher ein geeignetes Verfahren, die Glyzerinmonophosphorsäure in einer leicht zu reinigenden Form zu erhalten.

C. Glyzerinmonophosphorsäure.

I. Baryumsalz der Glyzerinmonophosphorsäure.

Zur Darstellung des glyzerinmonophosphorsauren Baryums wurde in folgender Weise verfahren:

Man liess unter vollständigem Luftabschlusse in einem sorgfältig getrockneten Erlenmeyerkölbchen 1 Molekül Metaphosphorsäureäthylester mit meist 2—3 Molekülen bei 170° entwässerten Glyzerins 8—12 Tage unter öfterem Durchschütteln stehen, spülte hierauf das Reaktionsgemisch

mittels 25 (bei grösseren) bis 50 ccm (bei kleineren Versuchen) Wasser pro Gramm des angewandten Esters in ein Becherglas über und neutralisierte sofort mit Barytlauge. Zur Isolierung des Salzes wurden nur solche Versuche gewählt, deren Barytverbrauch mit der Theorie annähernd übereinstimmte (27,8 ccm auf 1 g Ester), also keine störenden Nebenreaktionen eingetreten waren. Als gleichgültig für die Reaktion stellte es sich heraus, ob schwerlöslicher oder leichtlöslicher Ester verwendet wurde. (So stammt ein Teil der in den nachstehenden Tabellen aufgeführten Ansätze von leichtlöslichem Ester). Die bei den Versuchen erhaltenen Mengen Baryumphosphat waren in der Regel nur unbedeutend z. B.

	Angewandt			Einwirkungsdauer	Barytverbrauch		Baryumphosphat	
	Ester g	Glyzerin g	Mol.		insgesamt ccm	auf 1 g Ester ccm	Gewicht g	in Prozenten
I	1,9255	6	$3^1/_2$	11 Tage	55,81	30,02	0,14	3,2
II	2,0225	5	3	11 „	63,09	31,02	0,17	3,7
III	2,3544	5,5	3	11 „	67,34	28,61	0,04	0,75
IV	3,8078	10,5	3	11 „	107,3	28,19	0,16	1,9
V	4,6289	8	2	20 „	128,7	27,8	0,15	1,4
VI	4,6581	11	$2^1/_2$	11 „	137,4	29,5	0,38	3,6
VII	5,96	15	3	8 h auf Wasserbad	193,2	32,4	0,83	6,2
VIII	6,30	15	3	12 Tage	188,2	29,83	0,41	2,8
IX	10,63	22	$2^1/_2$	8 „	231,7	21,8	?	?
X	10,73	20	2	8 „	231,5	21,6	?	?
XI	19,94	50	3	8 h auf Wasserbad	610,3	30,61	1,2	2,7
XII	20,2021	50	3	10 Tage	629	31,14	0,67	1,5

Die neutralisierte Lösung versetzte man nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Baryumphosphats mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols und trennte das manchmal schon teilweise kristallinische glyzerinmonophosphorsaure Baryum der rascheren Verarbeitung wegen (grössere Mengen lassen sich schlecht absaugen) durch Abschleudern auf der Zentrifuge von der Lösung. Die Schleuderflüssigkeit wurde weggegossen. Das erhaltene Salz löste man in möglichst wenig Wasser und filtrierte

von etwa vorhandenen Verunreinigungen ab. Nach mehrstündigen Stehen war bereits ein Teil des Salzes in kristallinischer Form ausgefallen; die Hauptmengen wurden jedoch erst beim Fällen mit Alkohol erhalten. Der Baryumgehalt dieser Rohprodukte schwankte bei den verschiedenen Ansätzen meist zwischen 42—44% (44% bei fraktionierten Fällen mit Alkohol) z. B.

No.	Ansatz: Verwendeter Ester g	Erhalt. Gewichtm.: von selbst ausgefällten g	Erhalt. Gewichtm.: mit Alkohol gefällt g	zur Fällung benützter Alkohol Vol.	Bemerkungen	Baryumbestimmungen: Substanz g	Ba SO_4 g	Prozent Ba %
I	1,925	0,14	0,94	1/4	fraktioniert gefällt; aus 50%iger	0,2187	0,1654	44,49
			0 35	+ 1/8	Lösung: weitere 0,1 g; aus stark alkohol. Lösung noch 0,18 g.	0.2100	0,1584	44,35
II	2,02	—	1,51	1	Sofort gefällt.	0,2049	0,1482	42,4
III	2,35	fast nichts	0,72	1		0,2138	0,1534	42,22
IV	3,81	—	2,11	1		0,1763	0,1259	42,03
VI	4,66	sofort gefällt mit Alkohol	3,11	1	nach 4tg. Stehen abfiltriert	0.1985	0,1459	43,26
			0, 6	+ 1	nach weiteren 4 Wochen abfiltriert.	0,2004	0,1473	43,25
VII	5,96	1,65				0,2043	0,1507	43,41
			3,49	1		0,2084	0,1509	42,61
VIII	6,30	0,23				0,2047	0.1400	40,25
			2,91	1		0,2454	0,1645	39,45
XI	19,95	5,73				0,2113	0,1587	44,17
			7,34	1		0,2267	0,1676	43,52
XII	20,20	3,51				0,2326	0,1668	42,21
			9,64	1		0,2216	0,1612	42,82

Da für das reine Baryumsalz 44,69% Ba verlangt sind, sind die erhaltenen Rohprodukte schon fast rein. Zur Gewinnung analysenreiner Substanzen wurden sie einmal aus Alkohol umgefällt.

Baryumbestimmungen von gereinigtem und im Toluolbade getrockneten Salze:

Aus Ansatz	Substanz	$BaSO_4$	Prozent Baryum
VI (mit Alkohol gefällte Fraktion)	0,2138 g	0,1612 g	44,37%
VIII (mit Alkohol gefällte Fraktion)	0,2027 g	0,1534 g	44,45 „
XI (mit Alkohol gefällte Fraktion)	0,2321 g	0,1736 g	44,02 „
XII (mit Alkohol gefällte Fraktion)	0,2164 g	0,1640 g	44,6 „

Berechnet für $C_3H_7O_6PBa$: 44,69% Ba.

Bei einer Anzahl von meist in der Wärme angesetzten oder erst längere Zeit vor Titrieren in wässriger Lösung gestandenen Versuchen liess sich beim Umkristallisieren aus den Resultaten der Baryumbestimmungen auf das Vorhandensein von Substanzen mit höherem Baryumgehalte, wahrscheinlich Baryumglyzerindiphosphat, in der zuerst (aus 10%iger alkoholischer Lösung) erhaltenen Fraktion schliessen.

Zur besseren Identifizierung wurde die Löslichkeit und die Wasseraufnahme des im Toluolbade getrockneten reinen Salzes bestimmt.

Zur Bestimmung der Löslichkeit schüttelte man mehrere Tage überschüssige Mengen des Salzes (Baryumgehalt 44,6%) mit Wasser auf der Schüttelmaschine, filtrierte nach mehrstündigem Stehen und wog sofort zur Baryumbestimmung ab.

Bei 21° gaben 1,9674 g Lösung 0,1246 g $BaSO_4$.

Bei 22° gaben 2,4496 g Lösung 0,1564 g $BaSO_4$.

Daraus ergibt sich eine Löslichkeit von 8,36% bei 21° und 8,42% bei 22°.

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme des wasserfreien Salzes beim Stehen an der Luft wurden 1,0019 g Substanz (Baryumgehalt 44,6%) offen stehen gelassen und die Gewichtszunahme kontrolliert. Sie betrug nach

38′	0,0223 g	2 h	0,0358 g	10 h	0,0439 g
68′	0,0298 g	4 h	0,0420 g	24 h	0,0465 g
86′	0,0328 g	7 h	0,0434 g		

Nach 24 h Stehen war Gewichtskonstanz erreicht.

Ein Kristallwassergehalt von $^1/_2$ Moleküle Wasser würde 0,0293 g Wasser, ein solcher von 1 Moleküle würde 0,0586 g Wasser erfordern.

II. Calciumsalz der Glyzerinmonophosphorsäure.

Zur Darstellung des glyzerinmonophosphorsauren Calciums wurde teils schwer- teils leichtlöslicher Ester verwendet.

Man liess eine Mischung von einem Moleküle des Esters mit in der Regel $1^3/_4$ bis 3 Molekülen entwässerten Glyzerins unter Luftabschluss entweder 8 bis 12 Tage

stehen oder erwärmte 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde im Verhältnisse von 1 g des verwendeten Esters zu ungefähr 200 oder mehr ccm Wasser gelöst und mit frisch aufgeschlemmter Kalkmilch bis zum Farbumschlage mit Phenolphtalein versetzt. Die neutralisierte Lösung filtrierte man durch ein Faltenfilter ab und fällte das Calciumsalz teils durch Erhitzen der wässrigen Lösung, teils durch Zusatz von Alkohol. Durch fraktioniertes Eindunsten des Filtrates liessen sich noch weitere Mengen des Salzes gewinnen. Dabei wurden jedoch die Produkte in schmieriger Form erhalten; zugleich verringerte sich auch der Calciumgehalt der Substanzen bedeutend (um ungefähr $^1/_3$) und zeigte an, dass bereits eine starke Beimengung an äthylglyzerinphosphorsauren Calcium vorlag.

	Verwendet		Dauer der Einwirkung	Temperatur	Zur Lösung verwendetes Wasser
	Ester	Glyzerin			
I	15,1966 g	21,9 g ($1^3/_4$ Mol.)	12 Tage	gewöhnlich	2,5 l.
II	5,0255 g	11,1 g (3 Mol.)	8 Stunden	Wasserbad	1,5 l.
III	14,7664 g	20,6 g ($1^3/_4$ Mol.)	8 Stunden	Wasserbad	3 l.

	Ansatz g	Art der Fällung	Gewicht g	Calciumbestimmung Subst. g	Ca O g	Proz. Ca %	Bemerkungen
I	15,1966	a) Durch Erhitzen	2,89	0,2714	0,0728	19,17	Calciumbestimmung nach Trocknen im Toluolbade
		b) Aus auf $^3/_4$ l. eingeengtem Filtrate	1,13	0,2800	0,0666	17,00	
		c) Völlig eingedunstetes Filtrat von b) mit 100 ccm Wasser aufgenomm. und heiss gefällt	1,8	—	—	—	schmierig, stark verunreinigt.
II	5,0255	a) Durch Zusatz von $^1/_5$ Vol. Alkohol	0,48	0,3043	0,0802	18,86	Im Toluolbade getrocknet
		b) Filtrat von a) heiss gefällt	0,54	0,3021	0,0766	18,12	
		c) eingedunstetes Filtrat von b) mit 100 ccm Wasser aufgenommen u. heiss gefällt	0,68	0,2921	0,0470	11,50	schmierig.

	Ansatz g	Art der Fällung	Gewicht g	Calciumbestimmung Subst. g	CaO g	Proz. Ca %	Bemerkungen
		d) wiederum eingedunstet, 24 h mit 100 ccm Wasser geschüttelt und heiss gefällt	0,45	0,2539	0,0405	11,40	Berechnet für glyzerinäthylphosphorsaures Ca 9,61 % Ca.
III	14,7664	a) Durch Erhitzen	2,92	0,2801	0,0760	19,05	im Toluolbade getrocknet.
		b) Durch Eindunst. des Filtrates auf 1 l. gefällt	1,57	fehlt			
		c) Durch Eindunst. auf $^1/_4$ l. gefällt	0,8	fehlt			

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in sehr viel Wasser durch 2 tägiges Schütteln auf der Schüttelmaschine gelöst, vom Ungelösten abfiltriert, durch Erhitzen gefällt, auf einer vorgewärmten Nutsche rasch abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet.

Das so getrocknete reine Calciumsalz der Glyzerinmonophosphorsäure verlor bei mehrtägigem Stehen im Vakuumexsikkator oder bei mehrstündigem Erhitzen im Toluolbade die für ein Molekül Kristallwasser erforderliche Menge Wasser.

0,3142 g Substanz verloren bei 8 tägigem Stehen im Vakuumexsikkator 0,0304 g Wasser. 1 Molekül Kristallwasser würde 0,0290 g Wasser erfordern.

0,2548 g Substanz verloren bei 6 stündigem Erhitzen im Toluolbade 0,0258 g Wasser statt berechnet: 0,0235 g Wasser.

Calciumbestimmung:

0,2290 g Substanz gaben 0,0613 g CaO.

Berechnet für $C_3H_7O_6PCa$:	Gefunden:
19,09 % Ca.	19,14 % Ca.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden überschüssige Mengen des glyzerinmonophosphorsauren Calciums vier Tage mit Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt; nach mehrstündigem Stehen filtrierte man vom Ungelösten und wog sofort zur Calciumbestimmung ab:

Bei 21° gaben 8,8695 g Lösung 0,0124 g CaO.
Bei 21° gaben 12,3566 g Lösung 0,0156 g CaO.
Bei 21° gaben 14,4595 g Lösung 0,0187 g CaO.
Bei 21° gaben 45,5342 g Lösung 0,0467 g CaO.

Daraus ergibt sich für das wasserfreie Salz eine Löslichkeit von 0,52%, 0,47%, 0,48% und 0,38% bei 21°.

Es wurde auch versucht, aus dem gereinigten Glyzerinmonophosphorsauren Baryum durch Umfällen mittels Calciumsulfat das Calciumsalz in reinem Zustande zu gewinnen. Man löste dazu das Baryumsalz in viel Wasser, versetzte nach dem Abfiltrieren mit frisch gefälltem und gut gereinigtem Calciumsulfat und schüttelte 24 Stunden auf der Schüttelmaschine. Hierauf wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Sulfat durch Abschleudern auf der Zentrifuge getrennt, durch Filtrieren auf quantitativem Filter die letzten Reste von Baryumsulfat entfernt und das Calciumsalz durch Erhitzen gefällt.

Analyse:

0,3437 g Substanz verloren im Toluolbade 0,0317 g Wasser statt berechnet 0,0315 g.

0,3002 g getrocknete Substanz gaben 0,0839 g CaO.

Berechnet für $C_3H_7O_6PCa$:	Gefunden:
19,09% Ca	19,98% Ca.

Das so erhaltene Calciumsalz war demnach noch mit etwas Baryumsulfat verunreinigt.

III. Natriumsalz der Glycerinmonophosphorsäure.

Zur Darstellung des glyzerinphosphorsauren Natriums wurde von gereinigtem Baryumsalz ausgegangen.

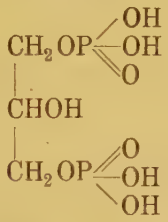
Man löste dieses in Wasser und versetzte ohne von der entstandenen Trübung abzufiltrieren mit der genau berechneten Menge Natriumsulfatlösung. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ausgefallene Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat im Vacuum bis auf etwa 20 ccm eingedunstet. Im Vakuumexsikkator liess sich der wässrige Rest völlig abdunsten, wobei ein farbloser Syrup entstand. Nach einem Monat war der Syrup völlig kristallisiert; die

Kristallmassse verwandelte sich jedoch beim Herausnehmen aus dem Vakuumexsikkator fast augenblicklich wieder in den Syrup.

D. Glyzerindiphosphorsäure.

I. Baryumsalz der Glyzerindiphosphorsäure.

Wirkt Metaphosphorsäureäthylester in grossem Überschusse auf entwässertes Glyzerin ein, so bildet sich unter anderen auch eine Glyzerindiphosphorsäure:



Zur Darstellung ihres Baryumsalzes liess man ungefähr zwei Moleküle schwer- oder leichtlöslichen Ester mit einem Moleküle Glyzerin in gut verschlossenem Gefässe entweder bei gewöhnlicher Temperatur 8—10 Tage stehen oder erwärmte 6—8 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reaktionsprodukt wurde im Verhältnisse von 1 g Ester zu 20—25 ccm Wasser gelöst und mit Barytlösung neutralisiert. Nach Abfiltrieren des etwa vorhandenen Baryumphosphates fällte man die Lösung mit 96 %igem Alkohol. Das Filtrat wurde weggeschüttet.

	Verwendet			Einwirkung		Barytverbrauch		Baryumphosphat	
	Ester		Glyzerin	Dauer	Temperat.	insgesamt	auf 1 g Ester	Gewicht	in % d. angewd. Esters
	g	Mol.	g			ccm	ccm	g	
I	14	$2^1/_2$	4,6	9 Tg.	gewöhnl.	396,1	28,29	2,4	7,5 %
II	14	$2^1/_2$	4,6	8 Std.	Wasserbad	366,7	26,19	—	—
III	10,8	$1^3/_4$	5,1	9 Tg.	gewöhnl.	178.2	16,46	—	—
IV	22,83	2	9,5	6 Std.	Wasserbad	614,7	26,93	1,12	2,2 %

Beim Lösen des Reaktionsproduktes von Ansatz I in Wasser entstand eine weisse Emulsion, die durch zweimaliges Ausäthern entfernt wurde. Leider war die Menge

des beim Eindunsten des Auszuges zurückbleibenden öligen Produktes (0,37) für eine weitere Untersuchung nicht genügend. Auffallend erscheint bei dem gleichen Versuche das Entstehen von erheblichen Quantitäten an Baryumphosphat. Bei den späteren Versuchen konnte die Bildung einer ähnlichen Emulsion nicht mehr beachtet werden.

Ausbeuten an Rohprodukt:

	Zur Fällung verwendeter Alkohol	Gewichtsmengen
I.	$^1/_2$ Vol.	ca. 5 g
	+ $^1/_4$ Vol.	weitere 3,28 g
II.	$^1/_2$ Vol.	6,5 g
III.	$^1/_2$ Vol.	2,26 g
IV.	$^1/_5$ Vol.	16,51 g

Zur Reinigung wurde im Verhältnisse von 1 g Substanz zu 25 ccm Wasser gelöst, nach mehrstündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat fraktioniert mit Alkohol versetzt. Nach kurzem Stehen im Eisschranke begann die Abscheidung des Salzes in grossen, dünnen flimmernden Kristallblättchen, die von der Kristallform des glyzerinmonophosphorsauren Baryums wie auch von der des Baryummonoäthylphosphats, dessen Bildung vielleicht angenommen werden könnte charakteristisch verschieden waren. Nach 1 tägigem Stehen wurde das Salz abgesaugt und über Schwefelsäure getrocknet. Zur Reinigung verwendet: 16 g im Vakuum getrocknetes Salz (von Ansatz IV) und 400 ccm Wasser.

Fraktion	Gesamtmenge des zur Fällung benützten Alkohols ccm	Prozentgehalt der Lösung %	Gewichtsmengen g	
ungelöst:			1,25	
I.	20	4,8	4,59	
II.	40	9	4,05	über
III.	60	13	1,12	Schwefel-
IV.	80	16,5	1,01	säure
V.	100	20	1,00	ge-
VI.	200	33,3	2,24	trocknet
Eingedunsteter Rest			1,49	

An Hand der Analysen erwiesen sich sämtliche 6 Fraktionen als fast reine Produkte; Fraktion I und II waren völlig reines glyzerindiphosphorsaures Baryum, das beim Erhitzen im Toluolbad 10 Moleküle seines Kristallwassers verlor:

Fraktion	Substanz g	Wasserverlust g	entsprechend	berechnet g
I.	0,2602	0,0671	10 H_2O	0,0634
	0,3723	0,0903	10 H_2O	0,0901
II.	0,3432	0,0931	10 H_2O	0,0840
	0,3328	0,0885	10 H_2O	0,0810
III.	0,2463	0,0585	10 H_2O	0,0600

Das im Toluolbade getrocknete Salz besass nach den Analysenresultaten noch zwei Moleküle Wasser und nahm beim Stehen an der Luft wiederum 2 Moleküle Wasser auf II: 0,2443 g bei 105° getrocknete Substanz nahmen beim Stehen an der Luft wieder 0,0172 g Wasser auf, während eine Wasseraufnahme von 2 Molekülen 0,0168 g erfordern würde.

Analysen:

I. Über Schwefelsäure getrocknetes Salz:

0,2097 g Substanz (Fraktion I) gaben 0,1322 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_6O_9P_2Ba_2 + 12\ H_2O$: 37,2 Ba — Gefunden: 37,1% Ba.

II. Im Toluolbade getrocknetes Salz nach 24 stündigem Stehen an der Luft:

0,2615 g Substanz (Fraktion II) gaben 0,2081 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_3H_6O_9P_2Ba_2 + 4\ H_2O$: 46,3% Ba — Gefunden: 46,8% Ba.

III. Im Toluolbade getrocknetes Salz:

Fraktion	Substanz g	$BaSO_4$ g	Prozentgehalt %
I.	0,2456	0,2067	49,45 Ba
II.	0,2501	0,2091	49,25 „ gegen
III.	0,1878	0,1561	48,61 „ berechnet
IV.	0,2615	0,2161	48,63 „ 49,18% Ba.
V.	0,2714	0,2252	48,83 „
VI.	0,2396	0,2016	49,51 „

0,3744 g Substanz (Fraktion II) gaben 0,0925 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.

Berechnet für $C_3H_6O_9P_2Ba_2 + 2\ H_2O$:	Gefunden:
6,44% C	6,75% C
1,72 „ H	2,5 „ H
49,18 „ Ba	49,25 „ Ba.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurden überschüssige Mengen des Salzes (von Fraktion II) vier Tage mit Wasser auf der Schüttelmaschine geschüttelt, nach mehrstündigem Stehen vom Ungelösten abfiltriert und sofort zur Baryumbestimmung abgewogen.

Bei 22° gaben 6,0524 g Lösung 0,1901 g $BaSO_4$.
Bei 22° gaben 8,1954 g Lösung 0,2581 g $BaSO_4$.
Bei 22° gaben 6,5142 g Lösung 0,2024 g $BaSO_4$.

Daraus ergibt sich für glyzerindiphosphorsaures Baryum (+ 2 H_2O) eine Löslichkeit von 3,76%, 3,77%, 3,72% bei 22°.

Da nun einerseits der Baryumgehalt des glycerindiphosphorsauren Baryums (wasserfrei 52,56%; mit 2 Molekülen Wasser 49,18%) mit dem des monoäthylphosphorsauren Baryums (wasserfrei 52,56%, mit 1 Moleküle Wasser 49,18%) identisch war, andererseits auch die gefundenen Löslichkeiten der beiden Substanzen (glyzerindiphosphorsaures Baryum 3,7% bei 22°, Monoäthylphosphat 3,7 bei 21°) übereinstimmten, wurde, um jeden Irrtum auszuschliessen, eine Probe des glyzerindiphosphorsauren Baryums durch achtstündiges Erwärmen (am Rückflusskühler) mit halbnormaler Schwefelsäure verseift und dann fraktioniert destilliert. In der ersten Fraktion (5 ccm) des Destillates liess durch die Jodoformreaktion sich kein Alkohol nachweisen, während ein entsprechender mit Monoäthylphosphat ausgeführter Versuch eine starke Reaktion auf Alkohol gab.

II. Calciumsalz der Glyzerindiphosphorsäure.

Zur Darstellung des glyzerindiphosphorsauren Calciums liess man etwa 2 Moleküle schwer- oder leichtlöslichen Ester auf 1 Molekül Glyzerin bei gewöhnlicher oder bei Wasserbadtemperatur einwirken. Das Reaktionsgemisch

wurde dann im Verhältnisse von 1 g des verwendeten Esters zu ca. 100 ccm Wasser gelöst und mit frisch aufgeschlemmter Kalkmilch neutralisiert. Hierauf filtrierte man durch ein Faltenfilter ab und fällte das Calciumsalz teils durch Erhitzen, teils mittels Alkohol.

	Verwendet: Ester	Glycerin	Dauer der Einwirk.	Temperatur	Zur Lösung verwendetes Wasser
I.	25,7794 g (2 Mol.)	10,9 g	6 Std.	Wasserbad	2,5 l
II.	24,5296 g (2 Mol.)	11,1 g	10 Tg.	gewöhnlich	2,5 l

	Art der Fällung	Ausbeute	Calciumbestimmung Substanz	CaO	Proz. Ca
I. a)	1,5 l mit $^1/_5$ Vol. Alkohol gefällt	2,4 g	0,3849 g	0,1030 g	19,14
b)	1 l durch Erhitzen gefällt:	0,84 g	0,3172 g	0,0914 g	20,6
II.	durch Erhitz. gef.	6,79 g	0,2828 g	0,0679 g	17,17

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt im Verhältnisse von 1 g Substanz zu 150 ccm Wasser gelöst, auf der Schüttelmaschine 8 Tage geschüttelt, vom Ungelösten abfiltriert, durch Erhitzen gefällt und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Analyse:

0,2965 g Substanz verloren im Toluolbade 0,0265 g Wasser; zwei Moleküle Wasser würden 0,0296 g erfordern. 0,2846 g getrocknete Substanz gaben 0,0894 g CaO.

Berechnet für $C_3H_6O_9P_2Ca_2 + 2\ H_2O$: 22,02% Ca. Gefunden: 22,48%.

Druckfehler

S. 12, 19. Zeile von oben, statt: IV. Pyridinsulfurichlorid: IV. Pyridinsulfurylchlorid.

S. 33, Anm. 1, 7. Zeile, statt: für $C_3N_7O_6PBa$: $C_3H_7O_6PBa$.

S. 62, 9. Zeile, statt: III. Reaktion: III. Fraktion.

Lebenslauf.

Ich, Franz Oppmann, bayrischer Staatsangehörigkeit, nach katholischem Ritus getauft, bin geboren zu Würzburg am 3. September 1886 als Sohn des damaligen Premierleutnants und am 28. Juli 1910 als Oberstleutnant a. D. verstorbenen Joseph Oppmann. Nach Besuch der Volksschulen zu Neuburg a. D. und Bayreuth und der Gymnasien zu Bayreuth, Regensburg und Würzburg erwarb ich mir am 14. Juli 1906 das Reifezeugnis zu Würzburg und bezog im Oktober 1906 daselbst die Universität, wo ich mich dem Studium der Chemie widmete. Meine gesamte Studienzeit verbrachte ich in Würzburg. Am 27. Juli 1910 bestand ich das chemische Verbandsexamen.

Vorlesungen besuchte ich bei nachfolgenden Herren Professoren und Privatdozenten: B. Emmert, H. v. Halban, E. Hilb, G. Kraus, K. Langheld, W. Manchot, L. Medikus, H. Pauli, Fr. Reitzenstein, J. Tafel, W. Wien.

Von vorliegender Arbeit wurde der erste Teil: Über die Aufspaltung des Pyridins unter Leitung des Herrn Professors Dr. Fr. Reitzenstein im Wintersemester 1910/11 und Sommersemester 1911, der zweite Teil unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. K. Langheld im Wintersemester 1911/12 und Sommersemester 1912 im chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt. Die mündliche Prüfung fand am 19. Februar 1914 statt.

Vom 1. April 1913 bis zum 1. April 1914 war ich aushilfsweise im Laboratorium der K. bayr. Geschützgiesserei und Geschossfabrik in Ingolstadt angestellt.